

## ВОЛНОВАЯ ТЕОРИЯ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Член-корреспондент АН СССР  
В. Г. ЛЕВИЧ

До настоящего времени основным методом интерпретации элементарного акта химического превращения служит метод переходного комплекса. Однако известно, что этот метод не вытекает из общих положений квантовой механики и является полумпирическим. Он не позволяет выяснить смысл и количественно оценить значение энергии активации  $E_a$  и ее связь с теплотой реакции  $\Delta Q$ .

$$\frac{\partial E_a}{\partial \Delta Q} = -\alpha, \quad (1)$$

где  $\alpha$  — медленно изменяющаяся функция теплоты реакции.

Взаимосвязь энергии активации и теплоты реакции (так называемое линейное соотношение кинетики) — один из самых общих и специфических принципов химической кинетики газовых реакций (Н. Н. Семенов). Для кислотно-основного катализа она выражается законом Бренстеда, а для газовых реакций замещения — правилом Поляни. Как было показано А. Н. Фрумкиным, основной эмпирический закон электрохимической кинетики (закон Тафеля), связывающий плотность тока  $i$ , текущего на электрод с разностью потенциалов ( $\varphi - \varphi_{\text{равн.}}$ ) на границе электрод — раствор, непосредственно вытекает из соотношения Бренстеда для электрохимической реакции.

Соотношение (1) наряду с законом Аррениуса является основным законом химической кинетики вообще, и в задачу теории входит установление его смысла и области применимости.

Метод переходного комплекса противоречит резкой угловой асимметрии сечения реакции замещения, обнаруженной в исследованиях с молекулярными пучками, и другим фактам. Нам представлялось целесообразным, не обращаясь к теории переходного комплекса, применить к кинетике химических реакций общие расчетные методы современной квантовой механики, которые в последние годы успешно использовались в теории твердого тела (теория безызлучательных переходов) и ядерных реакций (теория прямых реакций).

Прежде всего заметим, что закон Аррениуса должен быть написан в виде:

$$K = A e^{-\frac{E_a}{kT}} = \int W(E) e^{-\frac{E}{kT}} dE = \overline{W(E)}, \quad (2)$$

где  $K$  — константа скорости реакции;  $W$  — вероятность химического превращения; черта над  $W(E)$  означает статистическое усреднение по энергиям  $E$  (по распределению Гиббса).

Из формулы (2) следует, что расчет удельной скорости химической реакции является квантово-статистическим. Он включает основанное на законах квантовой механики вычисление вероятности  $W$  перехода в за-

---

В статье обобщены результаты работ, начатых в 1957 г. Р. Р. Догондае и мною. В дальнейшем авторами других работ являлись А. М. Кузнецов, А. М. Бродский, В. В. Толмачев, Ю. И. Харкац, Ю. А. Чизмаджев, Э. Д. Герман.

зависимости от энергии частиц  $E$  и последующее статистическое усреднение, учитывающее тепловое движение.

Вычисления, основанные на применении адиабатической теории возмущений или использовании метода искаженных волн, приводят к следующей формуле для вероятности реакции  $W$  (квантово-механический переход с перестройкой системы)

$$W \sim \left| \int \psi_k^* V \psi_n d\tau_e \right|^2 \left| \int \chi_k^* \chi_n d\tau_h \right|^2 = I_e \cdot I_h, \quad (3)$$

где  $\psi$  — волновые функции электронов,  $V$  — истинная энергия взаимодействия в канале реакции (т. е. та часть энергии взаимодействия, которая ответственна за переход, отвечающий протеканию реакции),  $\chi$  — волновые функции ядер или тяжелых частиц, индексы  $n$  и  $k$  относятся к начальному и конечному состояниям системы, а индексы  $e$  и  $h$  — соответственно к электронам и ядрам.

Формула (3) составляет основу теории. В опубликованных работах дан ее вывод, обоснованы сделанные приближения и установлены области применимости (см., например, сб. «Электрохимия»: Итоги науки, 1965 г. Изд-во ВИНТИ). Эта формула доказывает, что вероятность перехода определяется двумя факторами —  $I_e$  и  $I_h$ , из которых только последний, содержащий интеграл перекрытия волновых функций тяжелых частиц, подлежит статистическому усреднению. Разности электронных энергий обычно столь велики, что в ходе реакции электронную часть системы можно считать не изменяющейся с температурой.

Смысл формулы (3) заключается в следующем. В ходе реакции должно измениться положение ядер; тяжелые частицы сближаются и сдвигают друг друга с равновесных позиций. На языке квантовой механики это означает достаточно хорошее перекрытие волновых функций тяжелых частиц в начальной и конечной конфигурации.

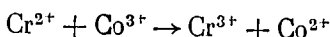
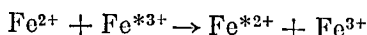
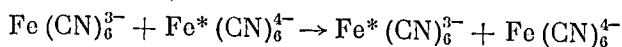
Как известно, возможность образования устойчивых молекул химических соединений определяется характером перекрытия электронных волновых функций. Этот основной вывод из результатов применения квантовой механики к теории молекул позволил понять высокую избирательность в образовании химических соединений. От характера перекрытия волновых функций тяжелых частиц зависит скорость химического превращения (если оно энергетически возможно). Это объясняет высокую чувствительность скорости реакции к структуре реагирующих частиц.

Вместе с тем оказалось, что приводящее к реакции распределение поля сил взаимодействия (в канале реакции) между частицами, которое изменяется в пространстве сравнительно медленно, слабо влияет на значение интеграла перекрытия. Этот факт имеет большое практическое значение, так как детальная конфигурация силового поля всегда достаточно сложна. Напротив, волновые функции тяжелых частиц в исходных и конечных молекулах хорошо известны и формула (3) позволяет количественно рассчитать скорости различных реакций.

Возможна и наглядная трактовка выражения (3). Волновая функция тяжелых частиц может быть представлена как волна, распространяющаяся в волноводе. Переходу из начального в конечное состояние отвечает переход волны вероятности из входного в выходной канал, аналогично тому, как это происходит в обычных волноводах.

Название статьи — волновая теория кинетики химических реакций — связано с такой трактовкой химического процесса, при которой скорость реакции определяется главным образом волновыми функциями исходных и конечных молекул.

С точки зрения теории простейшими реакциями оказались окислительно-восстановительные или реакции перезарядки в растворе, протекающие с переносом электрона от одного иона к другому и идущие без разрыва химических связей и перестройки ионов. Примерами таких реакций являются



Здесь химическое превращение оказывается тождественным переносу электрона. Такие реакции подробно изучались в течение последних 10—15 лет. Наряду с объемными реакциями существуют электродные окислительно-восстановительные, в которых роль одного из ионов играет массивное тело: металлический или полупроводниковый электрод.

Волновые функции тяжелых частиц в случае окислительно-восстановительных реакций представляют волновые функции растворителя, поскольку конфигурации ядер ионов не изменяются.

В качестве модели полярного растворителя была принята модель диэлектрического континуума, сходная с той, которая обычно используется в теории поляронов, но с учетом дисперсии. Флуктуации поляризации, связанные с ориентационными колебаниями диполей среды с частотами  $\omega_p$  (для воды  $\omega_p \sim 10^{11} \text{ сек}^{-1}$ ), приводят к изменению состояния системы, как это изображено на рис. 1. Здесь  $U$  означает терм системы, состоящей из ионов, электрона и дипольного растворителя, т. е. полную энергию указанной системы за вычетом кинетической энергии колеблющихся диполей, а  $q$  символизирует всю совокупность компонент Фурье, характеризующих состояние растворителя. Разности энергетических уровней  $\Delta E$ , на которых находится электрон в окисленной  $E_{\text{ок}}$  и восстановленной  $E_{\text{восст}}$  формах, при равновесном значении поляризации весьма велики даже в случае ионов одинаковой химической природы. Обычно  $\Delta E$  состав-

$$\Delta E = E_{\text{ок}} - E_{\text{восст}} \approx 0,3-0,5 \text{ эв}$$

Поэтому квантовый переход (на рис. 16 показан стрелкой) между состояниями, отвечающими равновесной поляризации растворителя и обладающими энергиями  $E_{\text{ок}}$  и  $E_{\text{восст}}$ , фактически запрещен, поскольку эта энергия не может быть передана растворителю в одном акте. Элементарный квант энергии теплового движения растворителя  $kT$  составляет  $1/15$  или  $1/20$  от  $\Delta E$ .

Однако если в результате флуктуации поляризации растворителя система попадает в точку пересечения термов, то здесь с известной вероятностью происходит квантовый (подбарьерный) переход электрона (показан стрелкой на рис. 1а).

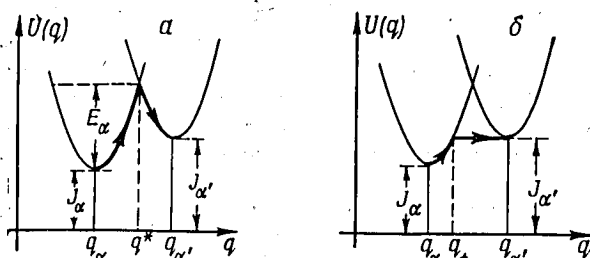


Рис. 1.

Отличие подбарьерного перехода от обычного туннельного состоит в следующем. Туннельный переход происходит в заданном потенциальном поле, подбарьерный же переход в рассматриваемом случае имеет место в нестационарном поле, которое изменяется в процессе перехода электрона. Вероятность перехода в точке пересечения термов оказывается зависящей от скорости, с которой система движется в этой точке.

Расчет вероятности химического превращения по формуле (3), где  $\chi$  означает волновую функцию осцилляторов среды, приводит к выражению

$$\bar{W} = Av \sum |\langle \psi_K^* V \psi_H \rangle|^2 |\langle \chi_{K'}^* \chi_H \rangle|^2 = L^2 e^{-\frac{(E_s + \Delta Q)^2}{4E_s RT}}, \quad (4)$$

где  $L = \langle \psi_K^* V \psi_H \rangle$ ;  $Av$  означает усреднение по конечным, а  $\Sigma$  — суммирование по начальным состояниям системы. Величина  $E_s$ , именуемая энергией реорганизации, представляет изменение энергии растворителя при переходе электрона.

На основании обычных приближений квантовой химии можно оценить значение  $L$  и расстояние квантового перехода электрона. Оказалось, что  $\Delta R_e \sim 5 \cdot 10^{-8}$  см. Из выражения (4) видно, что вероятность рассматриваемого химического превращения представляет закон Аррениуса с энергией активации  $E_a$ , равной

$$E_a = \frac{(E_s + \Delta Q)^2}{4E_s}. \quad (5)$$

Энергия активации содержит величину  $E_s$ , которая может быть определена из опыта (например, оптическими измерениями). Оказывается, что  $E_s \simeq 1-2$  эв, т. е. представляет собой величину порядка энергии гидратации. Следовательно, для окислительно-восстановительных реакций можно написать

$$E_a \simeq E_s + \frac{1}{2} \Delta Q, \quad (6)$$

т. е. закон Бренстеда со значением коэффициента переноса  $\alpha = 1/2$ .

Теория окислительно-восстановительных реакций в растворе была обобщена на случай электродных реакций. Ток, текущий на электрод, определяется общей формулой

$$i = \int W(\epsilon) n(\epsilon) \rho(\epsilon) d\epsilon, \quad (7)$$

где  $\epsilon$  — энергия электрона,  $n(\epsilon)$  — функция распределения электронов и  $\rho(\epsilon)$  — распределение уровней энергии в массивном электроде (металле или полупроводнике), а  $W$  — получается из (6) со значением  $\Delta Q = \epsilon - E_{\text{пол}}$ . Расчет по формуле (7) приводит к закону Тафеля со значением  $\alpha$ , зависящим от  $\Delta\phi$  и природы электрода. Теория подтвердилась опытами, в частности специально поставленными электрохимическими измерениями. В виде примера на рис. 2 изображен ток реакции разряда для реакции ферро-феррицианид в зависимости от разности потенциалов между металлом и раствором с учетом диффузного строения двойного слоя (А. Н. Фрумкин и сотр.). Количественное согласие теории с опытом придало нам уверенность в правильности общего метода подхода и принятой модели растворителя.

Более сложными с точки зрения рассматриваемой теории являются реакции, идущие с разрывом химических связей.

Была подробно изучена реакция с переносом протонов — так называемый кислотно-основной переход



В этом случае полная система состоит из двух подсистем — быстрой (электроны) и медленной (протон, ионные остатки и молекулы растворителя).

Движение атома водорода и протона представляет внутримолекулярные колебания с частотами  $\omega_{\text{пр}}$ , удовлетворяющими неравенству  $\hbar\omega_{\text{пр}} \gg kT$  в молекулах донора и акцептора. Это означает, что водород и протон совершают чисто квантовое движение. В полной системе имеются квантовые (электроны и протон  $\hbar\omega_{\text{пр}} \gg kT$ ) и классические ( $\hbar\omega \ll kT$ , растворитель) степени свободы. В ходе реакции состояние квантовых частей системы (протона и электрона) меняется под влиянием классической части (растворителя). Последний, флуктуируя, приводит систему в реакционное состояние. Расчет вероятности перехода производился по общей формуле (3), в которой  $\chi = \Phi_{\text{пр}} \cdot \chi_{\text{раст}}$ , где  $\Phi_{\text{пр}}$  — волновая функция протона. Результаты расчета лучше всего интерпретировать наглядно с помощью термов системы (рис. 3).

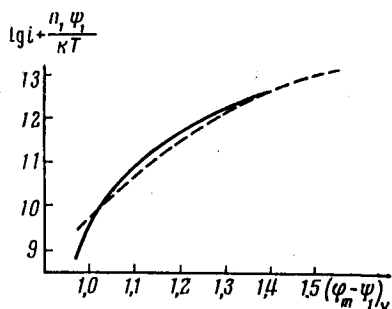
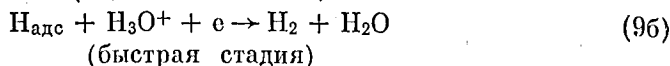
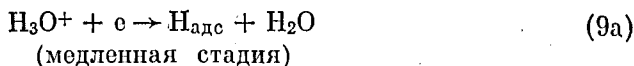


Рис. 2.

В результате реакции система приходит в реакционное состояние (точка 2). Здесь протон совершает квантовый переход из одной молекулы в другую при фиксированных координатах всех тяжелых ядер. Путь реакции (показан стрелкой через точки 0—1—2—3—4—5) не пересекает седловую точку 6, как это предполагается в теории переходного комплекса. Как уже отмечалось, квантовый переход в отличие от обычного гамовского туннельного сопровождается изменением поля сил и имеет нестационарный характер.

Результаты расчетов были количественно сопоставлены с опытом. Согласие теории с опытом оказалось вполне удовлетворительным.

Было проведено рассмотрение для одной из основных электродных реакций — реакции разряда водорода, имеющей фундаментальное значение в электрохимии



Для тока  $i$  в зависимости от перенапряжения  $\varphi - \varphi_{\text{равн}}$  получается зависимость, отвечающая формуле Тафеля с коэффициентом переноса  $\alpha \approx 1/2$  в широком интервале перенапряжений. При малых перенапряжениях  $\alpha$  стремится к единице, а при больших к нулю. При  $\alpha = 1$  имеет место так называемый безбарьерный разряд, обнаруженный Л. И. Кришталом. Значения  $\alpha \approx 0$  пока наблюдать не удалось из-за экспериментальных трудностей. Однако существование безбарьерного разряда однозначно свидетельствует о существовании безактивационного разряда для обратной реакции. Изменение значения  $\alpha$  от 0 до 1 связано с положением той части энергетического спектра электронов в металле, откуда черпается электрон. Расчет показал, что значение  $\alpha$  связано со средним заполнением уровня энергии  $\bar{n}(\epsilon)$  весьма общим соотношением

$$\alpha = 1 - \bar{n}(\epsilon)$$

В обычных условиях переход происходит с уровня Ферми,  $n(\epsilon) = 1/2$  и  $\alpha = 1/2$ . При больших и малых переапряжениях термы системы смещаются и переходы происходят из валентной и свободной зон.

Таким образом, был теоретически получен закон Таффеля для разряда ионов водорода во всем интервале значений. Это особенно важно потому, что формула Таффеля для разряда ионов водорода, применимая в интервале изменения плотности тока на 12 порядков, выражает один из важнейших законов физической химии.

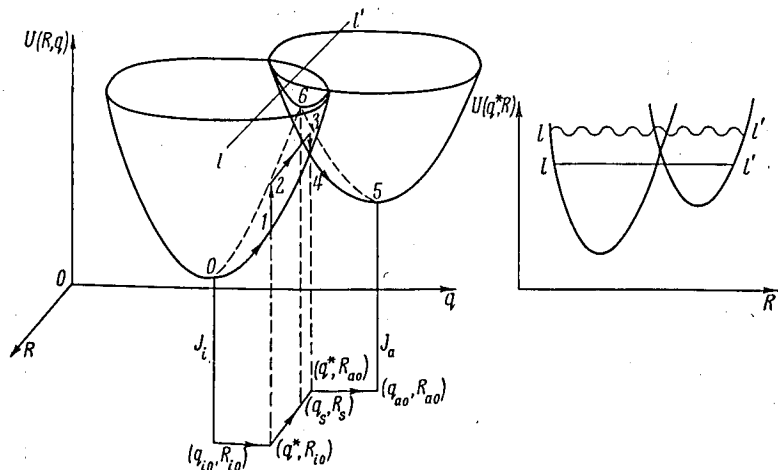
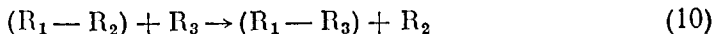


Рис. 3

В газовой фазе до настоящего времени мы ограничивались важной реакцией замещения



Здесь, как и при реакциях в растворе, можно выделить квантовые и классические степени свободы. К первым принадлежат внутренние колебания в молекулах  $(R_1 - R_2)$  и  $(R_1 - R_3)$ , которые, как правило, слабо возбуждены даже при сравнительно высоких температурах. К классическим — относится поступательное движение и вращение молекул. В отличие от рассмотренных выше в реакции (10) энергия должна переходить от классической к квантовым степеням свободы. В этом и заключается сложность газовых реакций. Изменяя энергию падающей частицы, можно перевести систему в реакционное состояние.

Сложность газовых реакций заключается в переходе энергии между степенями свободы от классических к квантовым и в существенной роли эффектов рассеяния, которые в реакциях, протекающих в растворе, отсутствуют. Для этих реакций расчетная формула (3) была получена на основе общей квантово-механической теории реакций с перестройкой (без применения обычной теории возмущений). При этом формула (3) была представлена в несколько ином виде, а именно — было найдено эффективное сечение реакции замещения

$$\sigma^r \sim \sigma^c |\langle \chi_K^* \chi_H \rangle|^2$$

в зависимости от сечения упругого рассеяния  $\sigma^c$  и интеграла перекрытия. Наибольший интерес в случае газовых реакций замещения представляет вычисление зависимости эффективного сечения от энергии па-

дающей частицы  $E$  и угла  $\theta$  между направлением движения  $R_3$  и  $R_2$  в системе центра инерции. Это сечение непосредственно измеряется в опытах с молекулярными пучками.

Оказалось, что в зависимости от величины эффекта отталкивания между  $R_1-R_2$  и  $R_3$  существуют два типа реакций замещения. Большинство реакций характеризуется сравнительно значительным отталкиванием. Этим объясняется, что сечение реакции  $\sigma^r$  мало по сравнению с сечением рассеяния  $\sigma^{sc}$ , причем  $\sigma^r$  и  $\sigma^{sc}$  имеют резкий максимум при рассеянии назад, т. е. когда угол  $\theta$  между направлением движения  $R_3$  и  $R_2$  (см. уравнение 10) равен  $180^\circ$  в системе центра инерции — так называемые реакции рикошета.

В тех сравнительно редко встречающихся в химической практике случаях, когда отталкивание мало, сечение имеет максимум при  $\theta \approx 0$ . Частица  $R_3$  подхватывает частицу  $R_1$  и продолжает свой путь (реакции подхвата). Оба типа реакций с характерным угловым распределением наблюдались в опытах с молекулярными пучками. Резкая угловая зависимость рассеяния продуктов реакции назад в системе центра тяжести, наблюдающаяся в реакциях с малым сечением, которые мы рассчитывали, количественно описывается теорией.

Было обнаружено, что в случае экзотермических реакций теплота реакции выделяется в основном в виде колебательной и вращательной энергии продуктов. Возбуждение колебательных уровней не имеет равновесного характера. Возбуждаются лишь вполне определенные уровни энергии.

Только малая часть теплоты реакции переходит в поступательную энергию разлетающихся продуктов реакции. Этот вывод из теории находится в полном согласии с результатами измерений в молекулярных пучках.

Усреднение сечения реакции  $\sigma^r$  по распределению Максвелла приводит к закону Аррениуса с энергией активации в виде

$$E_a = U_0 - \alpha(m_i) \Delta Q,$$

где  $\alpha(m_i)$  — функция масс частиц, а  $U_0$  — порядка энергии колебательного кванта при колебаниях по образующейся химической связи. Таким образом, из теории следует как само правило Поляни, так и ограничения, возникающие при его применениях к некоторым реакциям в газовой фазе.

В заключение можно сказать, что из положений квантовой механики удалось получить общие законы химической кинетики для реакций в растворах и газовой фазе. Установлено, что вероятность реакции определяется перекрытием волновых функций тяжелых частиц, т. е. структурой исходных и конечных реагентов, а не детальной картиной распределения поля взаимодействия между реагирующими частицами. При этом получают свое объяснение основные эмпирические законы химической кинетики. Для ряда реакций достигается количественное согласие между рассчитанными и измеренными данными, характеризующими их кинетику.