

УЧЕТ ТУННЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ В ТЕОРИИ
МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ

Г. М. ЧПЛАХЯН, ДЖ. М. МИНАСЯН, Г. А. ЭЛОЯН, К. К. ПЕТРОСЯН

Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна

(Поступила в редакцию 19 сентября 1996 г.)

В работе дана методика вычисления констант скоростей мономолекулярных реакций с учетом туннельных переходов. Показано, что полученное выражение совпадает с формулой Слейтера при высоких температурах и при одной координате пути реакции. Показано также, что при низких температурах модель Слейтера дает завышенные результаты для констант скорости.

Как известно [1—3], из существующих теорий о мономолекулярных реакциях только теория Слейтера более или менее позволяет исследовать динамику мономолекулярной реакции. Квантовая теория Слейтера основывается на следующих основных предположениях.

1. Потенциальная функция в зависимости от координат пути реакции принимается параболической и считается, что реакция завершается, когда координата пути реакции q принимает свое критическое значение $q=q_0$ и критическая конфигурация определяется плотностью вероятности критического значения координаты пути реакции $W(q_0)$.

2. При выводе формулы для константы скорости мономолекулярной реакции считается, что все молекулы с равной вероятностью могут принимать критическую конфигурацию, в том числе и туннельным путем, т.е. неявно учитывается и туннельный переход наряду с переходами через энергетический барьер.

3. При конкретных расчетах координата пути реакции отождествляется с какой-то внутренней координатой или, в лучшем случае, с линейной комбинацией внутренних координат [2].

Так как за мономолекулярные превращения ответственны внутримолекулярные колебания превращающейся молекулы или же активного комплекса, а внутренние координаты меняются соответственно форме данного нормального колебания молекулы, то следовательно, когда какая-то координата принимает свое критическое значение $q_j=q_{j0}$, остальные координаты должны принимать соответствующие значения $q_i=q_{i0}$ ($i=1, 2, \dots, j-1, j+1, \dots, s$), где s —число колебательных степеней свободы молекулы. Таким образом, критическая конфигурация должна определяться условной плотностью вероятности того, что координата пути реакции q_j принимает свое критическое значение $q_j=q_{j0}$ при условии, что $q_i=q_{i0}$ ($i=1, 2, \dots, s$), которое верно для одновременных координат путей реакций. А для одновременных координат

Поделив каждое из уравнений (4) соответственно на $N\Delta t_j$ (где Δt_j —время жизни активных комплексов по координате q_j , равное времени прохождения ими участка пути реакции q_j) и усредняя, получим константу скорости χ_j мономолекулярной реакции по каждой координате q_j :

$$\chi_j = - \frac{\Delta N_j}{N\Delta t_j} = 2\{1 - \Phi(a_j)\} W_j V_j^+ \quad (j=1, \dots, s). \quad (5)$$

Средняя константа скорости мономолекулярной реакции по всем координатам путей реакции будет

$$\chi_s = \frac{2}{s} \sum_{j=1}^s [1 - \Phi(a_j)] W_j V_j^+, \quad (6)$$

где $V_j^+ = \langle \frac{\Delta q_j}{\Delta t_j} \rangle$ —средняя скорость изменения координаты q_j в направлении процесса, которая определяется следующим образом:

$$V_j^+ = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \dot{q}_j W(\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_s) \prod_{i=1}^s dq_i, \quad (7)$$

где $\dot{q}_j = \frac{dq_j}{dt}$ —обобщенная скорость, соответствующая координате q_j ,

$W(\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_s)$ —совместная плотность вероятности обобщенных скоростей. Она имеет следующий вид [5]:

$$W(\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_s) = \frac{1}{(2\pi)^{s/2} |B|^{1/2} \prod_{i=1}^s \sigma_{\dot{q}_i}} \exp \left\{ - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^s b_{ij} \frac{\dot{q}_i \dot{q}_j}{\sigma_{\dot{q}_i} \sigma_{\dot{q}_j}} \right\}. \quad (8)$$

Вычисление интеграла (7) с учетом (8) дает для V_j^+ значение

$$V_j^+ = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sigma_{\dot{q}_j}. \quad (9)$$

Условная плотность вероятности определяется по формуле

$$W_j \left(\frac{q_{j0}}{q_{10}, \dots, q_{s0}} \right) = \frac{W(q_{10}, q_{20}, \dots, q_{s0})}{\int_{-\infty}^{\infty} W(q_{10}, q_{20}, \dots, q_{(j-1)0}, q_j, q_{(j+1)0}, \dots, q_{s0}) \prod_{j=1}^s dq_j}. \quad (10)$$

Подставляя значения W в (10), после несложных преобразований получим для W_j следующее выражение:

путей реакции критическая конфигурация должна определяться совместной плотностью вероятности всех критических значений координат путей реакции. Именно так нами была определена критическая конфигурация в работах [4—6] и была обобщена теория Слейтера для случая s координат путей реакций. Тем самым был устранен первый основной недостаток в модели Слейтера, но остался открытым вопрос: «Какой вклад дают туннельные переходы в константу скорости мономолекулярной реакции?».

Предположим, что в реакционном объеме есть N однотипных молекул. Каждая внутренняя координата является одной из возможных координат путей реакций. Так как столкновения молекул случайны, то при столкновениях разные молекулы могут активироваться по разным внутренним координатам. Определим число активных молекул по каждой координате. Естественно считать, что при $T=0$ переходы могут быть только туннельные, а при $T \neq 0$ переходы осуществляются также и над энергетическим барьером. Число активных молекул по каждой координате q_j ($j=1, \dots, s$) при температуре $T=0$ можно определить следующим образом:

$$N_{aj} = N \left\{ \int_{-\infty}^{-q_j^*} W(q_j) dq_j + \int_{-q_j^*}^{\infty} W(q_j) dq_j \right\} = 2N \{1 - \Phi(a_j)\}, \quad (1)$$

где

$$a_j = \left(\frac{\ln \beta_j^2}{\beta_j^2 - 1} \right)^{1/2}; \quad \beta_j^2 = \frac{\sigma_{q_j}^2}{(\sigma_{q_j}^2)_0}. \quad (2)$$

$(\sigma_{q_j})_0$ — среднеквадратичное отклонение координаты q_j при температуре $T=0$; q_j^* определяется из условия

$$W_0(q_j^*) = W(q_j^*) \quad (j=1, \dots, s), \quad (3)$$

где $W_0(q_j^*)$ — плотность вероятности достижения координаты q_j своего значения q_j^* при нулевой температуре, а $W(q_j^*)$ — при ненулевой; $\Phi(a_j)$ — интеграл вероятности [7].

Молекулы, которые активированы по координате q_j и имеют значения в интервале $q_{j0} - \Delta q_j$ и $q_{j0} + \Delta q_j$, будем называть активными комплексами. Число таких активных комплексов будет

$$-\Delta N_j = N_{aj} W_j \left(\frac{q_{j0}}{q_{j0}, \dots, q_{s0}} \right) \Delta q_j \quad (j=1, \dots, s), \quad (4)$$

где Δq_j соответствует участку пути реакции по координате q_j , а $W_j \left(\frac{q_{j0}}{q_{j0}, \dots, q_{s0}} \right)$ — условная плотность вероятности того, что координата q_j принимает свое критическое значение $q_j = q_{j0}$, при условии, что остальные координаты имели бы соответствующие значения $q_{10}, q_{20}, \dots, q_{(j-1)0}, q_j, q_{(j+1)0}, \dots, q_{s0}$.

$$W_j \left(\frac{q_{j0}}{q_{10} \dots q_{s0}} \right) = \left(\frac{C_{jj}}{2\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{\sigma_{qj}} \exp \left\{ -Y_{j0}^2 \left[1 + \sum_{i=1}^s \gamma_{ji} p_{i0}^{(j)} \right] \right\}, \quad (11)$$

где

$$Y_{j0} = \left(\frac{C_{jj}}{2} \right)^{1/2} \frac{q_{j0}}{\sigma_{qj}}; \quad \gamma_{ji} = \frac{G_{ji}}{(C_{ji} C_{ii})^{1/2}}; \quad p_{i0}^{(j)} = \left(\frac{C_{ii}}{C_{jj}} \right)^{1/2} \frac{\sigma_{qj}}{\sigma_{qi}} \frac{q_{i0}}{q_{j0}}. \quad (12)$$

Подставляя значения W_j и V_j^+ соответственно из (11) и (9) в (6), получим для константы скорости мономолекулярной реакции следующее выражение:

$$\chi_s = \frac{1}{\pi s} \sum_{j=1}^s [1 - \Phi(a_j)] (C_{jj})^{1/2} \frac{\sigma_{qj}}{\sigma_{qj}} \exp \left\{ -Y_{j0}^2 \left[1 + \sum_{i=1}^s \gamma_{ji} p_{i0}^{(j)} \right] \right\}. \quad (13)$$

Численные значения всех параметров, кроме $q_{10}, q_{20}, \dots, q_{s0}$, в выражении (13) определяются из расчета колебаний превращающейся молекулы на основе методов инфракрасной, комбинационной спектроскопии и электронографии. Не останавливаясь на методике определения $q_{10}, q_{20}, \dots, q_{s0}$, которая представляет собой самостоятельное исследование, рассмотрим некоторые качественные выводы, вытекающие из общего выражения для констант скорости.

1. При $s=1$ (т.е. когда все молекулы активируются по одной и той же координате) уравнение (13) для константы скоростей примет следующий вид:

$$\chi = \frac{1}{\pi} [1 - \Phi(a)] \frac{\sigma_{\dot{q}}}{\sigma_q} \exp \left\{ -\frac{q_0^2}{2\sigma_q^2} \right\}, \quad (14)$$

где для простоты опущен индекс 1. При высоких температурах, т.е. при $\sigma_q \gg (\sigma_q)_0$, $\beta \rightarrow \infty$, $\alpha \rightarrow 0$, $\Phi(a) \rightarrow \frac{1}{2}$, уравнение (13) совпадает с формулой Слейтера [1,4]

$$\chi_c = \frac{1}{2\pi} \frac{\sigma_{\dot{q}}}{\sigma_q} \exp \left\{ -\frac{q_0^2}{2\sigma_q^2} \right\}. \quad (15)$$

2. При низких температурах, т.е. при условии $\sigma_q \rightarrow (\sigma_q)_0$, $\beta \rightarrow 1$, $\alpha \rightarrow 0$, $\Phi(a) \cong 0.84$, из (14) получаем

$$\chi \cong 0.32 \chi_c. \quad (16)$$

Таким образом, при низких температурах модель Слейтера дает завышенные результаты для константы скорости мономолекулярной реакции.

3. Чтобы выяснить общую тенденцию зависимости χ_s от числа внутренних координат, привлеченных для описания данного мономолекулярного процесса, и от коэффициентов корреляции между этими координатами, предположим, что все координаты эквивалентны, т.е. удовлетворяются следующие условия:

$$q_{10} = q_{20} = \dots = q_0; \quad \sigma_{q_1} = \sigma_{q_2} = \dots = \sigma_q; \quad a_1 = a_2 = \dots = a_s = a_1 \quad (17)$$

$$\sigma_{\dot{q}_1} = \sigma_{\dot{q}_2} = \dots = \sigma_{\dot{q}_s} = \sigma_{\dot{q}}; \quad r_{ij} = r_{ni} = r.$$

Тогда из (13) получим для χ_s следующее выражение:

$$\chi_s = \frac{1}{\pi} \frac{\sigma_{\dot{q}}}{\sigma_q} [1 - \Phi(a)] \left\{ \frac{[1 + (s-2)r]}{(1-r)[1 + (s-1)r]} \right\}^{1/2} \exp \left\{ \frac{(1-r)q_0^2}{r\sigma_q^2 [1 + (s-1)r][1 + (s-2)r]} \right\}. \quad (18)$$

Если эквивалентные координаты некоррелированы, т.е. $r=0$, то из (13) получим

$$\chi_s = \chi_s \quad (19)$$

т.е. при высоких температурах и некоррелированных эквивалентных координатах можно пользоваться формулой Слейтера (15). Если координаты сильно коррелированы, т.е. $r \sim 1$, то (18) приближенно можно представить в следующем виде:

$$\chi_s = \frac{1}{\pi} \frac{\sigma_{\dot{q}}}{\sigma_q} [1 - \Phi(a)] \left(\frac{s-1}{s} \right)^{1/2} \frac{1}{1-r} \exp \left\{ -\frac{(1-r)q_0^2}{2\sigma_q^2 s(s-1)} \right\}. \quad (20)$$

Из этого выражения видно, что предэкспоненциальный множитель в зависимости от r не ограничен сверху, так как при $r \rightarrow 1$ $\chi_s \rightarrow \infty$. Это означает, что комплексы не могут долго существовать, они почти мгновенно разлагаются. Чтобы выяснить зависимость χ_s от числа координат определим отношение

$$\lambda_s = \frac{\chi_{s+1}}{\chi_s}. \quad (21)$$

Из (20) следует, что при $s \gg 1$ $\lambda_s \rightarrow 1$, т.е. для каждой r существует такой номер $s \gg 1$, что прибавление к этому числу дополнительных координат χ_s уже не зависит от s .

Наконец, при высоких температурах, т.е. если удовлетворяется условие $a_j \rightarrow 0$ ($j=1, 2, \dots, s$), из (13) получаем

$$\chi_s = \frac{1}{2\pi s} \sum_{j=1}^s (C_{jj})^{1/2} \frac{\sigma_{\dot{q}_j}}{\sigma_{q_j}} \exp \left\{ -Y_{j0}^2 \left[1 + \sum_{l=1}^s \gamma_{jl} p_{l0}^2 \right]^2 \right\}, \quad (22)$$

что совпадает с результатом, полученным в работе [5].

Таким образом, можно утверждать, что через множители $2[1 - \Phi(a_j)]$ ($j=1, 2, \dots, s$) учитывается явный вклад туннельных переходов по каждой координате в константу скорости мономолекулярной реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. N. S. Slater. Theory of unimolecular reactions. N. Y., 1959.
2. Е. Е. Никитин. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. «Химия». 1970.
3. П. Робинсон, К. Холбрук. Мономолекулярные реакции. М., Мир, 1975.
4. L. S. Mayants. J. of Physical Chemistry, **38**, 623 (1964).
5. Г. М. Чплахян, В. М. Рощупкин, Дж. С. Сафразбекия. Ученые записки ЕГУ, **1**, 32 (1974).
6. Г. М. Чплахян, В. М. Рощупкин, Г. Г. Аракелян. Ученые записки ЕГУ, **1**, 130 (1976).
7. Г. М. Чплахян, Г. Е. Мкртчян, А. В. Джамбарцян. Ученые записки ЕГУ, **3**, 174 (1990).

ԹՈՒՆԵԼԻՆԳՆԵՐԻ ԱՆՑՎԱՌՈՒՄԸ ՄՈՆՈՄՈԼԵԿՈՒԼԱՐ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՏԵՍՏԻՐՈՒՄԸ ՄԵՋ

Հ. Մ. ԶՓԼԱԽՅԱՆ, Դ. Մ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ, Գ. Ա. ԷԼՈՅԱՆ, Կ. Կ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

Աշխատանքում արված է մոնոմոլեկուլյար ռեակցիայի արագության հաստատունի հաշվման մեթոդ, որում հաշվի են առնված թունելային անցումները: Ցույց է տրված, որ ստացված արտահայտությունը համընկնում է Սլեյթերի արդյունքի հետ ռեակցիայի ճանապարհի մեկ կոորդինատի դեպքում և բարձր ջերմաստիճաններում:

ACCOUNT OF TUNNELLINGS IN THEORY OF MONOMOLECULAR REACTIONS

H. M. CHPLAKHIAN, D. M. MINASIAN, G. A. ELOYAN, K. K. PETROSIAN

A technique of the calculation of velocity constants of monomolecular reactions with account of tunnellings is given in the paper. It is shown that the expression obtained coincides with the Slater formula at high temperatures and one coordinate of the reaction path. It is also shown that at low temperatures the Slater model yields overvalued results.