

## **Глава 6 .Поверхность потенциальной энергии.**

Таким образом, для расчета величины константы скорости реакции необходимо знать молекулярные свойства исходных веществ и образуемого ими АК комплекса, ведущего к образованию определенного набора продуктов, что позволит рассчитать суммы по состояниям, и изменение внутренней энергии при образовании АК. Эти необходимые величины можно определить из рассмотрения поверхности потенциальной энергии (ППЭ) реагирующей системы.

### **Параграф 1. Общие положения.**

Любая химическая реакция - это процесс перераспределения ядер и электронов в реагирующих молекулах. Для такой системы внутренняя энергия состоит из энергии движения ядер и электронов (кинетическая составляющая) и энергии взаимодействия ядер с ядрами, электронов с электронами и ядер и электронов. Энергию взаимодействия частиц называют потенциальной. Внутренняя энергия системы, имеющей постоянный атомный состав, определяется температурой. Если за уровень отсчета взять энергию изолированных атомов, то для двухатомной молекулы при сближении ядер будет увеличиваться энергия их взаимодействия. Поскольку скорость движения электронов много больше скорости движения ядер, их кинетическая энергия остается постоянной, и ее значение квантовомеханических расчетах включают в потенциальную энергию (ПЭ). Таким образом, внутренняя и потенциальная энергия отличаются на величину кинетической энергии ядер.

При использовании классической механики необходимо рассматривать структуру молекул и силы, действующие на атомы, поскольку в реакции некоторые связи разрываются с образованием новых. В столкновении, приводящем к превращению, такие силы зависят от как внутримолекулярных, так и от межмолекулярных взаимодействий. Это требует рассмотрения двух сталкивающихся частиц как единую систему, существующую только в момент соударения. При этом решают электронное уравнение:  $H_9 \Psi_9 = E_9 \Psi_9$ , отделяя кинетическую

энергию ядер (более подробно это обсудим в следующей главе).

Получаемое значение электронной энергии  $E_e$  как функции межатомных расстояний и есть ПЭ системы ядер. Последовательно меняя конфигурацию ядер, получают зависимость ПЭ от координат ядер. Сложность состоит в том, что ядер много. Построить графически функцию ПЭ от межъядерных расстояний можно лишь для трех атомов при образовании ими линейного комплекса – два расстояния между атомами, а исходной молекуле и продукте и энергия (при нелинейной конфигурации необходимо задавать еще и угол). При этом получаем трехмерную диаграмму, и функция ПЭ будет поверхностью – ППЭ. В случае большего числа ядер такая функция будет многомерной, но принято и такую многомерную поверхность называть ППЭ.

В расчетах используют адиабатическое приближение, суть которого в том, что движение ядер происходит в потенциальном (электрическом) поле, создаваемом другими ядрами и усредненным поле всех электронов молекул реагирующей системы на одной ППЭ (греческое «адиабата» – не пересечение).

Для большинства двухатомных молекул график зависимости потенциальной энергии от межатомного расстояния представляет асимметричную кривую с минимумом энергии и диссоциационным пределом (рис.25).

Если в основном электронном состоянии удалить взаимодействующие ядра на бесконечно большое расстояние, то энергия системы будет суммой электронных энергий отдельных:  $(E_A + E_B)$ . При сближении ядер электронная энергия системы понижается (начинается их притя-

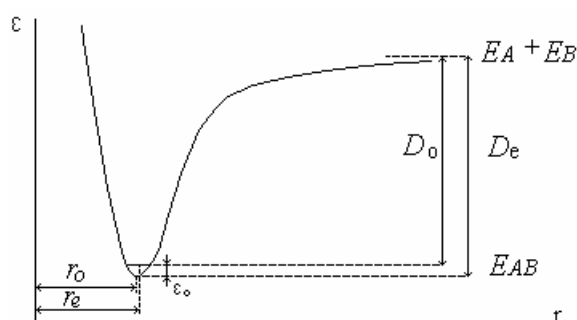


рис. 25

жение), проходит через минимум,  $E_{AB}$ , (равенство сил притяжения и отталкивания) и возрастает за счет отталкивания ядер. Точка минимума кривой обозначается как  $D_0$ , значение которой измерить нельзя. Расстояние между ядрами, соответствующее этой точке обозначают как  $r_e$  - равновесное расстояние. На са-

мом деле ядра колеблются вокруг точки минимума – на уровне энергии нулевого колебательного уровня,  $D_0$ , и среднее межатомное расстояние,  $r_0$ , немного больше равновесного, т.к. потенциальная кривая асимметрична. Энергия нулевого колебательного уровня немного выше минимума электронной энергии.

Энергия  $D_e$  является разницей в электронной энергии удаленных на бесконечное расстояние атомов и молекулы в основном электронном состоянии. В опытах определяют  $D_0$ , отсчитывая энергию от нулевого колебательного уровня.

Кривая зависимости электронной энергии от межъядерного расстояния называется потенциальной кривой, поскольку электронная энергия зависит от расстояния между ядрами и по отношению к движению ядер играет роль потенциальной энергии:  $U(r) = \varepsilon_e(r) - E_{AB}$ . Достаточно точно для двухатомных молекул такая кривая описывается функцией Морса:  $U(r) = D_e \left[ 1 - e^{-a(r-r_e)} \right]^2$ ,

где  $D_e$  энергия диссоциации. Постоянная  $a = \sqrt{\frac{2\pi^2 \mu \omega_e^2 r_e^2}{D_e}}$ , где  $\mu$  приведенная масса,  $\omega_e$  частота гармонических колебаний.

Здесь мы рассматривали поведение двухатомной молекулы. Собственно, так будет выглядеть изменение потенциальной энергии при взаимодействии двух атомов, способных образовать устойчивую молекулу. При протекании химической реакции с участием молекул надо определять не потенциальную кривую, а потенциальную поверхность, т.к. самая простая реакция  $H_2 + H$  при образовании линейного комплекса будет иметь уже три переменные - два расстояния и энергию. Потенциальная энергия (ПЭ) системы рассчитывается теми же приемами, как потенциальная двухатомной молекулы.

Точное решение этой задачи в настоящее время невозможно. Кроме того, даже в простой системе может образоваться большой набор продуктов (рис.26).

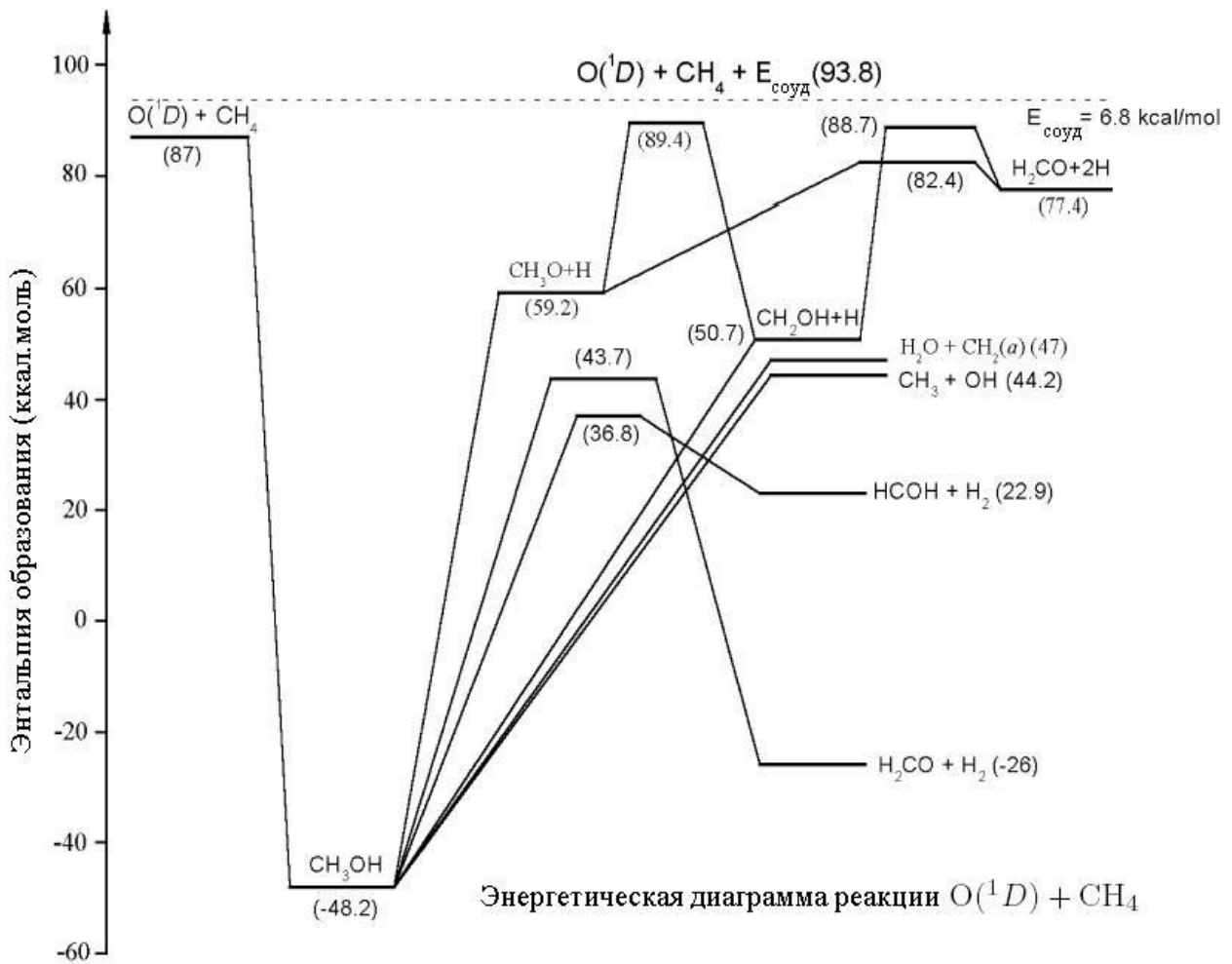


рис. 1

Для построения потенциальных поверхностей пользуются различными приближениями. Методы расчета разрабатываются в квантовой механике.

Сейчас качественно рассмотрим следующую картину (рис. 2). Потенциальная энергия молекулы водорода, рассчитанная по формуле Морса (нижняя кривая рисунка)

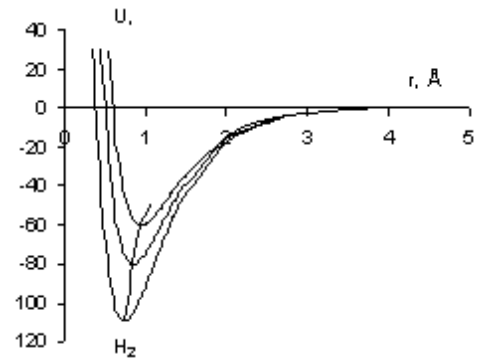


рис. 2

при приближении третьего атома водорода будет изменяться. В большинстве случаев (при линейной конфигурации) приближение третьего атома будет увеличивать расстояние между атомами водорода в молекуле, и уменьшать энергию связи.

Аналогичные процессы будут происходить с молекулой водорода – продукта. Сложение двух процессов дает трехмерную поверхность потенциальной энергии. В данном случае получаем симметричную объемную ППЭ (рис. 3). Если реагируют разные молекулы, то ППЭ будет несимметричной (рис. 4,  $r$  – в атомных единицах).

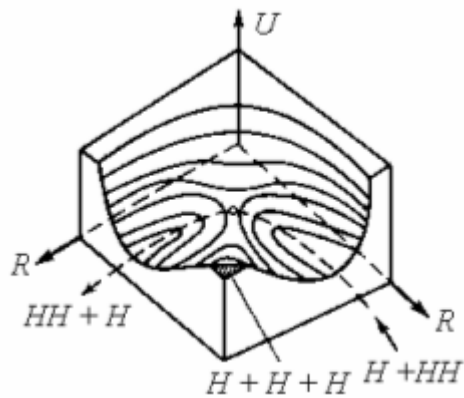


рис. 3

Вид сверху на энергетическую диаграмму будет подобен географической карте местности (рис. 5).

Правый верхний угол соответствует энергии трех невзаимодействующих атомов. Очевидно, что изменение взаимного расположения атомов должно проходить по линии, соответствующей минимальной энергии (длинные линии пунктира) – координата реакции.

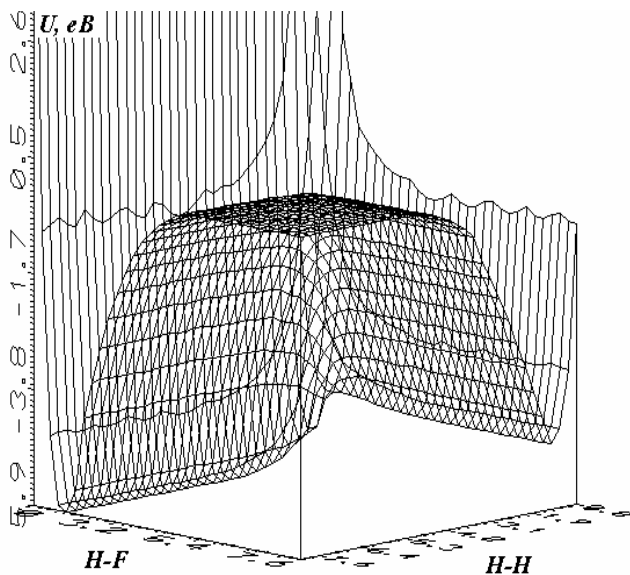


рис. 4

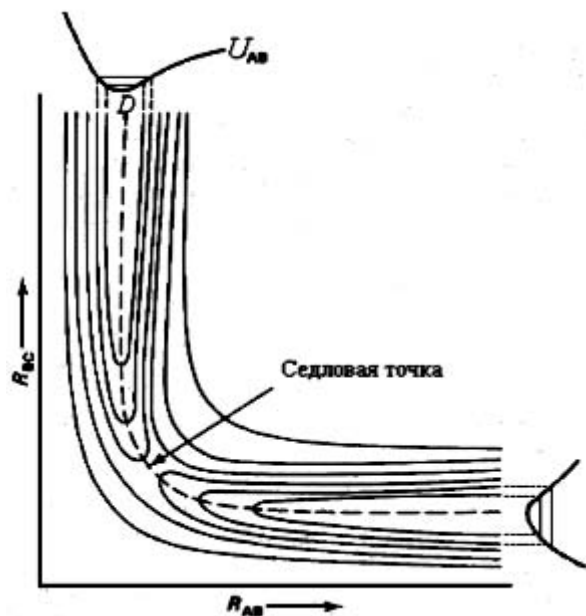


рис. 5

Когда энергии связей  $H_1H_2$  ( $AB$ ) и  $H_2H_3$  ( $BC$ ), а также и расстояния между атомами будут равны, соответствующая этому расположению точка называется

седловой – переходное состояние, активированный комплекс. При движении справа налево система достигает точки  $D$ , в которой молекула  $H_1H_2$  практически не взаимодействует с атомом  $H_3$ . Это точка соответствует дну потенциальной ямы на кривой Морса ( $U$ ).

Движение по ППЭ обычно изображают пунктирной линией, проходящей через минимумы потенциальных кривых. Но при движении в невозбужденном состоянии молекулы остаются на нулевом колебательном уровне и линия минимальной энергии не может проходить по дну потенциальной кривой. Схематично реальный путь приведен на рис. 6.

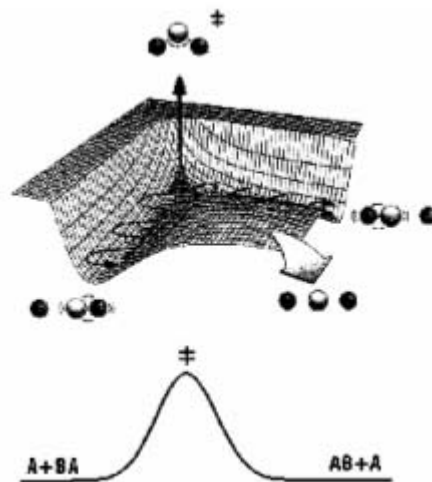


рис. 6

Однако отображение нулевых уровней нужно для оценки энергии активации процесса, т.е. энергии, необходимой для достижения вершины потенциального барьера. Построим график зависимости потенциальной энергии вдоль координаты реакции (рис. 7). Что отобразить уровни колебаний в молекуле в этой точке взглянем на трехмерную диаграмму сбоку (сечение, вертикальное изображение плоскости). Слева и справа изображены уровни колебательной энергии молекул  $BC$  и  $AB$ . При движении исходной системы в сторону продуктов образуется потенциальный барьер, соответствующий образованию АК – переходного состояния. На вершине барьера изображены отрезок  $\delta$ , соответствующий области существования АК, и уровни его колебательной энергии.

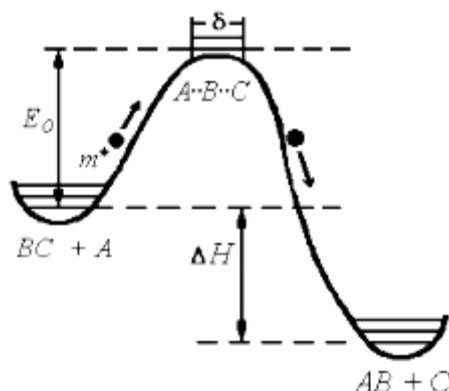


рис. 7

Разница между энергией нулевых колебаний АК и исходной системы соответствует величине  $\Delta E_0$ , входящей в выражение константы равновесия образования АК по формулам статистической термодинамики, и является энергией активации химического превращения. По мере сближения частиц с образованием АК потенциальная энергия возрастает, а кинетическая энергия ядер уменьшается.

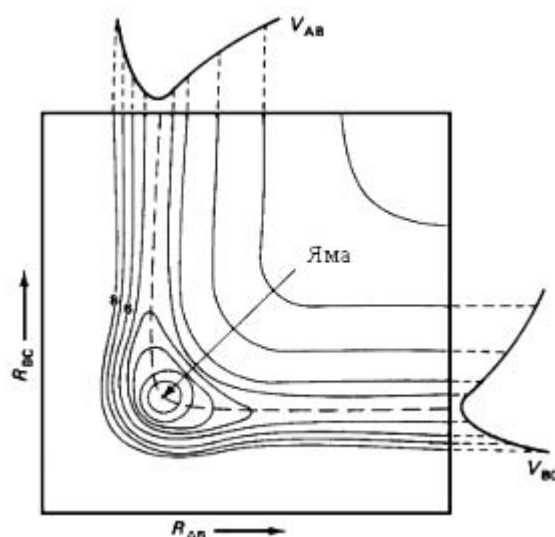


рис. 8

Здесь обсуждали достаточно простой случай образования АК. Для некоторых систем возможно образование потенциальной ямы на вершине барьера (рис. 8). А в некоторых реакциях, не требующих энергии активации, промежуточное состояние может иметь энергию, меньшую, чем энергия исходных веществ и продуктов.

Нужно также отметить, что в сложных молекулах при изменении расположения ядер существенно меняется электронная плотность, т.е. и реакционная способность частей молекулы. Так, в газовой фазе существует молекула  $AlO$ . Равновесное расстояние составляет  $1,62\text{\AA}$ . При расстояниях меньше равновесного на атоме алюминия заряд  $+2$ , на кислороде  $-2$ . Если оно немного больше равновесного, то на каждом атоме единичный заряд. Если заметно больше равновесного, то будет электронейтральная молекула. При конфигурации молекулы  $LiCH$  на  $H$  положительный заряд, а в  $HLiC$  – отрицательный.