

## POTENTIAL SURFACES AND CHEMICAL REACTIONS

N. F. STEPANOV

*The dynamics of the elementary process of a chemical reaction is discussed on the basis of a concept of potential energy surface for a system of reacting molecules. Within the scope of adiabatic approximation, the singular points of potential surfaces and the effects of molecular symmetry on the structure of potential surfaces and conservation of the orbital symmetry are considered.*

**Динамика элементарного акта химической реакции рассмотрена на основе концепции поверхности потенциальной энергии системы реагирующих молекул. В рамках адиабатического приближения рассмотрены особые точки потенциальных поверхностей, обсуждено влияние симметрии молекул на структуру потенциальных поверхностей и сохранение орбитальной симметрии.**

© Степанов Н.Ф., 1996

## ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ПОВЕРХНОСТИ И ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Н. Ф. СТЕПАНОВ

Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова

### ВВЕДЕНИЕ

Современные школьные учебники по химии основное внимание среди теоретических проблем уделяют строению молекул, различным типам химической связи, возможным изомерам простейших соединений и т.п. В рамках этих представлений и рассматривается все многообразие химических соединений как в неорганической, так и в органической химии. Основные идеи в этой области базируются на квантовохимических концепциях, восходящих к началу или середине 30-х годов и не отражают в существенной степени того уровня знаний, который достигнут к настоящему времени.

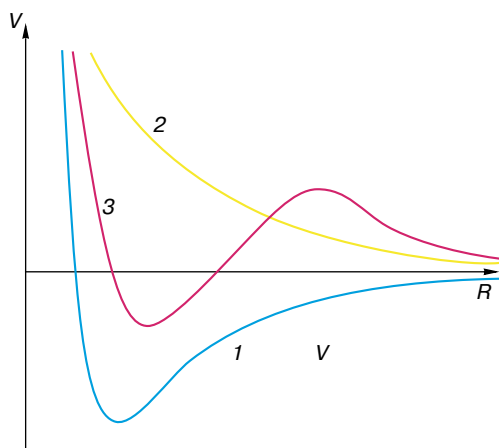
Еще более примечательно, что для основного предмета химии — взаимодействия химических веществ, химических реакций — представлены лишь формальные аспекты. Это либо описание различных типов химических реакций, либо вопросы формальной кинетики без сколько-нибудь выраженной попытки объяснения того, как осуществляется элементарный акт конкретной реакции. Конечно, представить такой материал неизмеримо труднее, чем рассуждать о наличии  $\sigma$ - и  $\pi$ -электронов, однако излагать его нужно, хотя бы на некотором весьма упрощенном уровне. Попыткой именно такого изложения и является настоящая статья.

### АДИАБАТИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ И ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ПОВЕРХНОСТИ

При рассмотрении сближения и взаимодействия молекул при химической реакции обычно пользуются так называемым адиабатическим приближением, согласно которому движение каждого из ядер происходит в потенциальном (электрическом) поле, создаваемом остальными ядрами, и в усредненном поле всех электронов молекул реагирующей системы в целом. Усредненное поле электронов отвечает некоторому усредненному распределению их электрического заряда в пространстве. Хорошо известно, что потенциал (потенциальное поле) определяет для каждой ядерной конфигурации те силы, которые действуют на ядра. В целом этот потенциал зависит от того, как расположены ядра молекулы в каждый момент времени, и от того, каково состояние (основное или возбужденное) системы электронов в молекуле. Это означает, что потенциальное

поле для данной системы ядер зависит от расстояний между отдельными ядрами молекулярной системы и может быть представлено графически как некоторая функция межъядерных расстояний или каких-либо расстояний и углов, определяющих геометрическую конфигурацию системы ядер. Для каждого квантового состояния системы электронов в молекуле эта функция своя. Такое графическое представление потенциального поля  $V(R_{ij})$  как функции всех межъядерных расстояний  $R_{ij}$ , определяющих ядерную конфигурацию, есть некоторая поверхность, называемая поверхностью потенциальной энергии или потенциальной поверхностью. Каждая точка на потенциальной поверхности есть не что иное, как энергия молекулярной системы в данном электронном состоянии при отсутствии движения ядер, то есть полная энергия за вычетом кинетической энергии ядер.

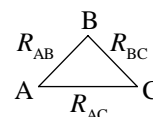
Так, для любой двухатомной молекулы имеется всего лишь одна переменная – межъядерное расстояние  $R$ . Потенциальное поле, в котором движутся ядра молекулы, будет функцией лишь этой переменной:  $V = V(R)$ . Графически такая функция может быть представлена (потенциальной) кривой. Форма кривой для разных состояний весьма различна, однако ясно, что при больших  $R$  ( $R \rightarrow \infty$ ) кривая должна стремиться к некоторому пределу, называемому диссоциационным, то есть к тому пределу, когда молекула распадается, диссоциируя на составляющие ее атомы. К тому же при очень малых расстояниях ( $R \rightarrow 0$ ) преобладает кулоновское отталкивание одноименно заряженных ядер, и  $V(R)$  неограниченно возрастает. В простейших случаях эти кривые имеют вид, показанный на рис. 1.



**Рис. 1.** Типичные потенциальные кривые для двухатомной молекулы:  
1 – простейшая кривая связанного состояния, 2 – простейшая кривая состояния отталкивания, 3 – более сложная кривая, отвечающая метастабильному состоянию.

Кривая 1 соответствует случаю, когда энергия ядер при конечных расстояниях ниже, чем при очень больших. Такая кривая отвечает связанному состоянию: при конечных  $R$  энергия системы ниже, чем энергия двух разделенных атомов. В случае кривой 2, наоборот, энергия при всех расстояниях выше, чем у разделенных атомов, то есть стабильной молекулярной системе такая кривая не отвечает. Кривая 3 приведена как пример более сложных потенциальных кривых.

Для трехатомных молекул ABC в общем случае имеются три независимых межъядерных расстояния, определяющие конфигурацию ядер (либо система эквивалентных им параметров, например два расстояния и угол между соответствующими направлениями при общей вершине, расстояние и два прилегающих угла и т.п.):



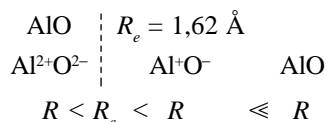
В общем случае произвольное расположение ядер и отвечающие ему расстояния никак не связаны с тем, как мы изображаем структурную формулу молекулы:  $O=S=S$ ,  $H-O-N$  и т.п. Со структурной формулой связана по существу лишь так называемая равновесная геометрическая конфигурация молекулы, отвечающая минимальной энергии, то есть самой низшей точке на потенциальной поверхности.

Наличие одинарных или двойных связей, большей или меньшей полярности и другие подобные характеристики для каждой конфигурации ядер молекулы определяются прежде всего распределением электронной плотности, которая меняется вместе с изменением геометрической конфигурации системы ядер. Причем такие изменения происходят в молекуле постоянно, поскольку даже в простейших случаях ядра колеблются вблизи положений равновесия (в более сложных случаях некоторые ядра мигрируют по достаточно большой области пространства, двигаясь, например, вокруг остова, образованного остальными ядрами). Так, для бензола колебания ядер углеродных атомов приводят к нарушению плоскостного расположения этих ядер и такому перераспределению электронной плотности, когда выделить точно  $\sigma$ - и  $\pi$ -орбитали оказывается уже невозможно.

Особо следует подчеркнуть важное для последующего изложения обстоятельство, заключающееся в том, что при всех рассуждениях о типах химической связи, искажениях распределения электронной плотности, следующих за искажениями геометрической конфигурации, о влиянии этих искажений на отдельные свойства молекул и т.п. наши представления о строении молекул и их поведении вводятся на уровне определенных приближенных моделей и отвечающих этим моделям выводов. Эту приближенность, модельный характер наших рассуждений

нельзя забывать, хотя, к сожалению, во многих учебниках сегодня очень распространено изложение существующих (или даже существовавших) в науке представлений как некоторого абсолюта.

Зависимость электронного распределения от конфигурации ядер можно проиллюстрировать следующими простыми примерами. Хорошо известно, что оксид алюминия  $Al_2O_3$  существует только в твердом состоянии, в газовой же фазе при высокой температуре присутствуют более простые молекулы оксидов:  $AlO$ ,  $Al_2O$  и т.п. Для молекулы  $AlO$  в основном состоянии [1] при расстояниях, несколько меньших равновесного  $R_e (= 1,62 \text{ \AA})$ , распределение электронного заряда примерно отвечает следующему:  $Al^{2+}O^{2-}$ . При расстояниях чуть больше равновесного это распределение переходит в  $Al^+O^-$  и, наконец, при переходе к еще большим расстояниям оно становится отвечающим нейтральным атомам  $Al$  и  $O$ , то есть атомам, на которые диссоциирует молекула  $AlO$ .



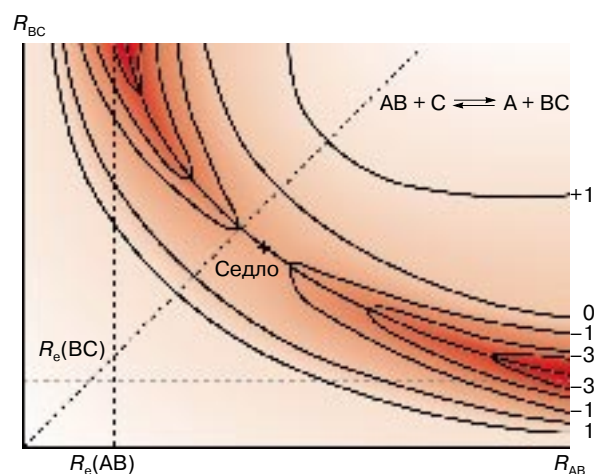
В молекуле  $HLiC$  водород несет отрицательный заряд, тогда как в изомерной молекуле, то есть молекуле того же состава, но с другой геометрической конфигурацией ядер ( $LiCH$ ), на водороде появляется положительный заряд. Подобных примеров на сегодняшний день накоплено очень много, и они отчетливо свидетельствуют о том, что распределение электронной плотности должно, как правило, сильно изменяться при сближении молекул реагентов и последующем удалении друг от друга молекул продуктов химических реакций. При этом важную роль играет и то, как происходит такое сближение, то есть как точка с координатами  $R_1, R_2, \dots, R_n$ , отвечающая геометрической конфигурации молекулы, перемещается по потенциальной поверхности, по какой именно траектории происходит это перемещение.

### СТРУКТУРА ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

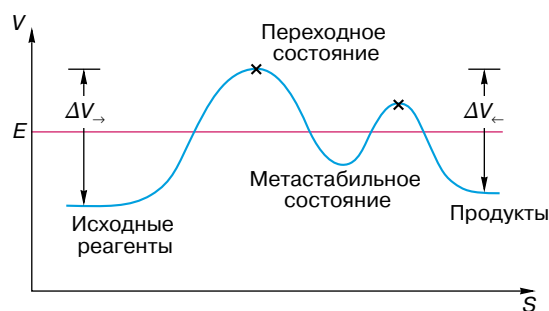
Для многоатомных молекул число межъядерных расстояний, определяющих геометрическую конфигурацию молекулы, достаточно велико, а именно оно равно  $3N-6$ , где  $N$  — число атомов в молекуле. Изобразить поверхность в многомерном пространстве, задаваемом этими расстояниями, мы не можем. Однако можно выбирать те или иные сечения поверхности, фиксируя часть переменных. Например, для трехатомных молекул имеются три независимых расстояния, определяющие геометрическую конфигурацию. Для изображения потенциальной поверхности нужно четырехмерное пространство, представить графически которое опять-таки не представляется возможным. Приходится рассмат-

ривать сечения, отвечающие, скажем, фиксированным значениям  $R_3$ , и рисовать несколько таких сечений для различных значений  $R_3$  либо фиксировать один из углов треугольника и т.п. При изображении на листе бумаги часто прибегают к еще более упрощенной, “картографической” картине: на плоскости  $\{R_1, R_2\}$  представляются, как на карте, линии одинаковых значений энергии  $V(R_1, R_2) = \text{const}$  при уже введенном условии фиксированного  $R_3$ . Тогда в простейшем случае получаются изображения потенциальных поверхностей типа приведенного на рис. 2.

Потенциальная поверхность, отвечающая рис. 2, имеет вид оврага с двумя долинами, одна из которых соответствует диссоциационному пределу  $AB + C$ , а вторая — пределу  $A + BC$ . В каждой из долин могут встречаться и углубления или ямы, если образуются устойчивые соединения типа  $ABC$ . На пути перехода из одной долины в другую обычно есть перевал и отвечающая максимальной точке на этом перевале седловая точка. Изображенная на рис. 2 линия, проходящая через седловую точку, соответствует перемещению из одной долины в другую с минимальными затратами энергии (линия с минимальным градиентом). Такая линия, представляющая одну из множества траекторий перемещения по потенциальной поверхности, обычно называется путем химической реакции  $AB + C \rightleftharpoons A + BC$ , а расстояние вдоль этой линии от некоторой начальной точки (выбранной, вообще говоря, произвольно) — координатой реакции  $S$ . Молекулярная система с расположением ядер, отвечающим седловой точке, обычно называется переходным состоянием или активированным комплексом, а сечение по координате реакции — профилем химической реакции (рис. 3). На нем отчетливо видно, какова высота  $\Delta V$  потенциального барьера, который необходимо преодолеть при осуществлении как прямой ( $\Delta V_{\rightarrow}$ ),



**Рис. 2.** Схематическое изображение сечения потенциальной поверхности для трехатомной молекулы.

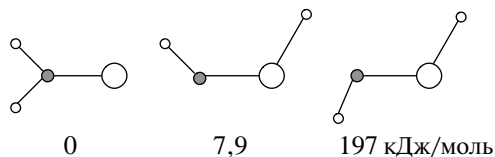


**Рис. 3.** Сечение потенциальной поверхности по координате реакции. Указаны величины  $\Delta V_{\rightarrow}$  и  $\Delta V_{\leftarrow}$ , соответствующие высоте потенциальных барьеров для прямой и обратной реакции.

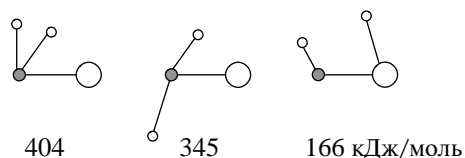
так и обратной реакции ( $\Delta V_{\leftarrow}$ ), то есть каковы энергии активации для той и другой реакции.

На потенциальных поверхностях многоатомных молекул для каждого из электронных состояний этих молекул (основного или возбужденных) существует множество минимумов, максимумов и седловых точек. Седловые точки соединяют различные долины, в том числе и те, которые соответствуют возможным диссоциационным пределам. Геометрическое строение молекул в седловых точках дает представление о том, каковы переходные состояния (активированные комплексы) у рассматриваемой химической реакции, а различные перемещения по разным долинам отвечают множеству механизмов ее осуществления.

Так, для молекулы тиоформальдегида  $\text{H}_2\text{CS}$  [2] минимумы на потенциальной поверхности отвечают конфигурациям (наибольший кружок изображает атом серы, наименьший – атом водорода):

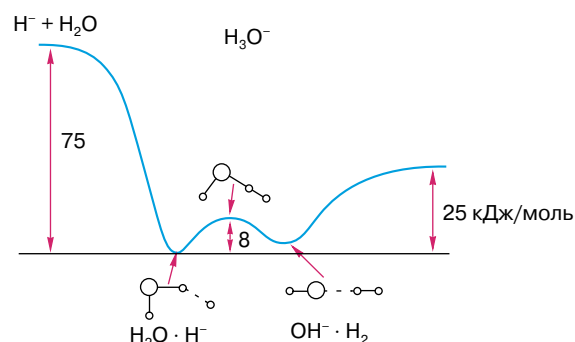


а седла – конфигурациям:



Цифры под соответствующими изображениями указывают на энергию точки относительно наиболее глубокого минимума.

Для молекулы  $\text{H}_3\text{O}^-$  [3], возникающей при взаимодействии в газовой среде гидрид-иона и молекулы воды, сечение потенциальной поверхности вдоль пути реакции имеет вид, представленный на рис. 4. На рисунке видно, что в газовой фазе в качестве



**Рис. 4.** Сечение потенциальной поверхности вдоль пути реакции для молекулы  $\text{H}_3\text{O}^-$  (по данным [3]).

продуктов взаимодействия  $\text{H}^-$  и  $\text{H}_2\text{O}$  могут выступать два комплекса с практически равной энергией, разделенные весьма небольшим потенциальным барьером.

Получать потенциальные поверхности как основного, так и низших по энергии возбужденных состояний молекул сегодня вполне возможно, по крайней мере для молекул с числом атомов, не превосходящим 5–10, на базе достаточно точных квантовохимических расчетов. Такой расчет, без сомнений, представляет собой трудоемкую задачу. Тем не менее он может быть выполнен, что позволяет далее решать следующие задачи: как осуществляются химические превращения при изменении конфигурации ядер, то есть при перемещении точки, изображающей эти конфигурации, по найденным потенциальным поверхностям, каковы наиболее вероятные перемещения, каковы константы скорости и каковы закономерности в характеристиках химических реакций, следующие в конечном итоге из того, каков тип и какова специфика потенциальных поверхностей для отдельных элементарных актов этих реакций.

## СИММЕТРИЯ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

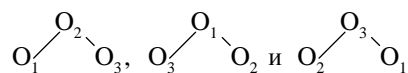
Наличие в молекуле эквивалентных атомов (точнее, соответствующих ядер) приводит к тому, что у потенциальной поверхности появляется ряд особенностей, отражающих эту эквивалентность. Потенциальная поверхность не должна меняться при перестановках в молекуле местами эквивалентных ядер, что означает, что она обладает определенной симметрией относительно таких перестановок. Симметрия относительно перестановок, в свою очередь, тесно связана с пространственной симметрией возможных конфигураций молекулы. Так, молекула  $\text{H}_3$  имеет три эквивалентных ядра – протона. При перестановке местами этих протонов в молекуле энергия системы, представляемая потенциальной поверхностью, меняться не должна, поскольку нет возможности как-либо различить, какой из этих протонов

первый, второй или третий. Пространственно симметрия будет отражаться в обязательном наличии такой конфигурации ядер, которая переходит в себя при некоторых поворотах, отражениях, зеркальных поворотах и тому подобных преобразованиях обычного трехмерного пространства. Для молекулы  $\text{N}_3$  такой конфигурацией является конфигурация правильного треугольника. Операциями симметрии здесь будут повороты вокруг оси третьего порядка на углы  $120^\circ$  и  $240^\circ$ , проходящей через центр треугольника перпендикулярно его плоскости; отражения в трех плоскостях, проходящих каждая через одну из вершин треугольника и середину противоположной стороны; отражение в плоскости, в которой лежат все три протона. При выполнении таких пространственных операций потенциальная поверхность любого электронного состояния молекулы  $\text{N}_3$  меняться не будет, то есть эта поверхность будет симметрична относительно указанных операций симметрии. Аналогичные рассуждения могут быть проведены, например, и для молекулы озона  $\text{O}_3$ .

Весьма важным утверждением является то, что потенциальная поверхность имеет симметрию такую же, как и максимально допустимая симметрия данной молекулярной системы. Например, у молекулы аммиака конфигурацией с максимально допустимой симметрией будет плоская конфигурация с протонами в вершинах правильного треугольника и с ядром азота в центре этого треугольника. У молекулы  $\text{SF}_6$  такой конфигурацией будет конфигурация правильного плоского пятиугольника с ядрами F в его вершинах и с ядром S в центре. Сказанное ни в коей мере не означает, что такой же максимально допустимой симметрией будет обладать и геометрическая конфигурация ядер, отвечающая самому глубокому минимуму на потенциальной поверхности, то есть равновесная конфигурация. И если это в действительности не так (что обычно и наблюдается), то в качестве следствия возникает еще одно важное утверждение: если равновесная конфигурация молекулы не имеет максимально допустимой симметрии, то на поверхности потенциальной энергии обязательно имеется не один, а несколько эквивалентных, одинаковых по энергии минимумов, переходящих друг в друга при операциях симметрии.

Так, равновесная конфигурация молекулы аммиака  $\text{NH}_3$  отвечает “зонтику”, то есть правильной треугольной пирамиде, а не плоской структуре, о которой речь шла выше. Это означает, что на потенциальной поверхности имеется второй минимум, отвечающий конфигурации “вывернутого зонтика”, а плоская конфигурация имеет более высокую энергию, чем равновесная, и соответствует седловой точке на потенциальной поверхности (барьеру на пути перехода из одной равновесной конфигурации в другую). Наличие второго минимума на потенциальной поверхности аммиака имеет вполне четкие, экспериментально проверяемые следствия, проявляющиеся, например, в спектрах этой моле-

кулы. У молекулы озона  $\text{O}_3$  равновесная конфигурация имеет вид равнобедренного треугольника с тупым углом при вершине (центральный атом)  $117^\circ$ , а максимально допустимая симметрия – симметрия равностороннего треугольника. Следовательно, на потенциальной поверхности будет три эквивалентных минимума, отвечающие конфигурациям:



Одно из весьма существенных следствий рассуждений о симметрии потенциальных поверхностей имеет прямое отношение к рассмотрению химических превращений. Дело в том, что для систем, у которых возможна та или иная симметрия, путь химической реакции соответствует, как правило, симметричным конфигурациям ядер. При этом, конечно, качественные представления, основанные на свойствах симметрии, не приводят к каким-либо количественным оценкам, однако результаты, получаемые с их помощью, оказываются полезными.

Так, у многоатомных молекул химической реакцией затрагивается, как правило, не вся молекула, а лишь некоторая ее локальная часть, обычно называемая реакционным центром. Симметрия реакционного центра примерно такая же, как у (гипотетической) молекулы, включающей атомы лишь этого центра. Рассмотрение симметрии волновых функций реакционных центров двух реагирующих молекул или, что то же, симметрии объединенного реакционного центра всей реагирующей системы позволило двум выдающимся американским ученым Роберту Вудворду и Роалду Хофману с использованием развитой не менее известным японским ученым Кеничи Фукуи теории граничных орбиталей предложить в 1965 году правила, позволяющие судить о большей или меньшей легкости осуществления химической реакции, наличии или отсутствии высоких потенциальных барьеров, разделяющих долины реагентов и продуктов при условии, что реагирующие молекулы находятся в основных состояниях либо одна из них возбуждена и т.п. Предложенные правила были сформулированы в рамках представлений о молекулярных орбиталях и получили название правил сохранения орбитальной симметрии [4]. Они обладали весьма высокой предсказательной силой и были проверены на сотнях и тысячах органических реакций. Встречались и нарушения правил, но при более внимательном рассмотрении их оказалось возможным понять и объяснить. За эти работы в 1981 году К. Фукуи и Р. Хофману была присуждена Нобелевская премия (Р. Вудворд получил Нобелевскую премию ранее, в

1965 году, за синтез многих биологически активных веществ, в частности витаминов)<sup>1</sup>.

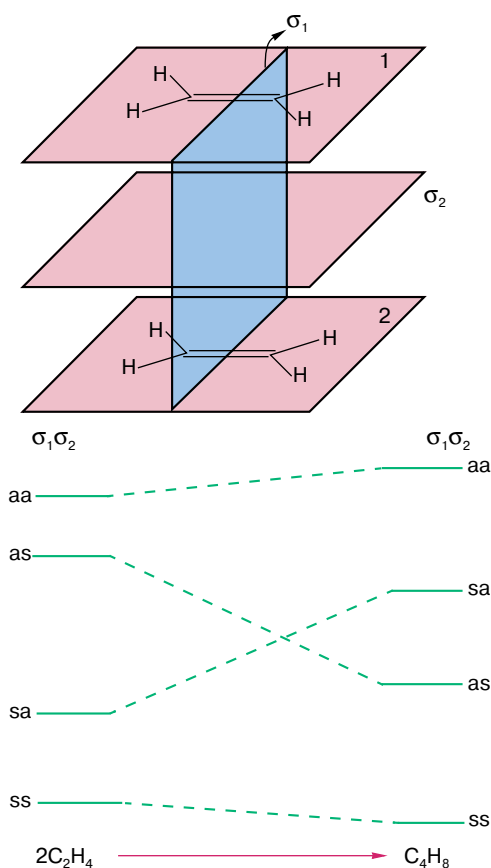
Правила базировались именно на идее, что некоторые операции симметрии сохраняются для реагирующей системы вдоль всего пути реакции. Каждая молекулярная орбиталь системы по отношению к этим операциям симметрии ведет себя вполне определенным образом, например остается без изменений или меняет знак на противоположный при отражении в плоскости симметрии, если таковая имеется. Следовательно, вся совокупность молекулярных орбиталей делится при этом на два класса: не меняющие знак при отражении в плоскости симметрии (полносимметричные орбитали) и меняющие знак (антисимметричные орбитали). При движении вдоль пути реакции, при изменении расположения ядер, энергия каждой молекулярной орбитали, как, впрочем, и ее форма, меняется непрерывно. А тип симметрии, то есть свойство быть симметричной или антисимметричной, непрерывно меняться не может и остается без изменений. Более того, если одна орбиталь данного типа симметрии была в начале пути ниже по энергии другой орбитали того же типа, то и вдоль всего пути это взаимное их расположение по орбитальным энергиям должно сохраняться. Это свойство часто называют правилом непересечения (по энергии) орбиталей одного и того же типа симметрии.

Зная расположение по энергии орбиталей исходной системы реагирующих молекул и орбиталей продукта (продуктов) с учетом типов симметрии орбиталей (относительно сохраняющихся вдоль пути реакции операций симметрии) и учитывая правило непересечения, можно хотя бы качественно сделать заключение о том, как меняются орбитальные и полная электронная энергии реагирующей системы вдоль пути реакции. Следовательно, можно сказать, будут ли на этом пути встречаться большие энергетические барьеры, или элементарный акт реакции будет осуществляться практически безбарьерно.

В качестве примера рассмотрим простейшую (пока гипотетическую) реакцию двух молекул этилена с образованием молекулы циклобутана. Исходной конфигурацией двух молекул этилена, обладающей определенными элементами симметрии, является их расположение друг над другом, что показано в верхней части диаграммы рис. 5. Здесь же приведена качественная картина взаимного расположения (по энергии) верхних занятых и нижних вакантных молекулярных орбиталей. Для каждой из

орбиталей указан тип симметрии относительно двух плоскостей симметрии: плоскости  $\sigma_1$ , проходящей перпендикулярно плоскостям, в которых расположены ядра равновесных конфигураций молекул этилена (в основном состоянии), и разделяющей молекулу этилена на две эквивалентные группы  $\text{CH}_2$ , и плоскости  $\sigma_2$ , параллельной плоскостям молекул этилена и проходящей посередине между этими плоскостями (рис. 5).

При переходе к продукту плоскости симметрии  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  сохраняются, так что сохраняется поведение орбиталей относительно операций отражения в этих плоскостях. Обозначение *sa*, например, показывает, что данная орбиталь полносимметрична (*s*) относительно отражения в плоскости  $\sigma_1$  и антисимметрична (*a*) относительно отражения в плоскости  $\sigma_2$ . С учетом сказанного выше о сохранении типа симметрии орбиталей вдоль пути реакции можно заключить, что соответствие по энергии орбиталей исходных молекул и продукта будет представляться



**Рис. 5.** Корреляционная орбитальная диаграмма для взаимодействия двух молекул этилена. Указаны плоскости симметрии  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ , по отношению к отражению в которых молекулярные орбитали разделяются на симметричные (*s*) и антисимметричные (*a*).

<sup>1</sup> Справедливости ради следует сказать, что общие правила о сохранении симметрии были рассмотрены еще Е. Вигнером в конце 30-х годов, а общая конструкция корреляционных диаграмм для молекулярных состояний при изменении геометрической конфигурации ядер дана Х. Лонг-Хиггинсом и Е. Абрахамсоном в том же номере "Journal of American Chemical Society", где была опубликована статья Р. Вудворда и Р. Хофмана.

диаграммой рис. 5, показывающей, что исходное заполнение орбиталей электронами у вступающих во взаимодействие двух молекул этилена должно приводить при переходе к молекуле циклобутана к нарушенному порядку заполнения орбиталей (в порядке возрастания по энергии), то есть молекула циклобутана будет образовываться в возбужденном состоянии, а следовательно, на пути реакции должен существовать достаточно высокий потенциальный барьер, и осуществление реакции будет затруднено необходимостью перехода через этот барьер, то есть необходимостью затраты достаточно большой энергии для его преодоления. В этом простейшем случае нам не довелось даже воспользоваться правилом непересечения, которое, однако, играет заметную роль при анализе возможных химических реакций в других системах.

### ДВИЖЕНИЕ ПО ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

При обсуждении того, как совершается элементарный акт химической реакции, часто ограничиваются движением вдоль пути реакции, как сделано выше. Такой подход во многих случаях приемлем для получения качественных выводов. Без сомнений, говорить о каких-либо количественных результатах при этом нельзя. Да и сама картина, используемая при таком подходе, выглядит несколько странно по следующей причине. При столкновении двух молекул полная энергия их сохраняется (если столкновение не сопровождается, например, излучением). Когда изображающая точка перемещается по некоторой траектории на потенциальной поверхности, то полной энергии системы должно отвечать одно и то же значение  $E$  (см., например, рис. 3). При описании поведения системы на языке классической механики можно сказать, что путь реакции при заданных начальных условиях определяет потенциал  $V$  тех сил, которые действуют на каждое ядро со стороны электронов (поле, усредненное по всем их положениям) и других ядер молекулы. Разность  $T = E - V$  есть кинетическая энергия ядер. Если бы у нас была одна частица с массой  $m$ , то эту энергию можно было бы записать через скорость  $v$  перемещения частицы по хорошо известной формуле  $T = mv^2/2$ . В тех местах, где разность  $E - V$  мала, частица движется медленно (проводит больше времени на единице пути). Там же, где эта разность велика, велика и скорость перемещения, так что частица пролетает соответствующий участок пути за более короткий промежуток времени.

Для многоатомных молекул картина оказывается весьма похожей. Правда, здесь приходится рассматривать всю молекулу как некоторую материальную точку в многомерном пространстве (положение которой в этом пространстве определяется точкой на потенциальной поверхности), причем масса этой точки равна некоторой средней (эффективной)

массе  $M$  ядер, составляющих молекулу либо ее реакционный центр, а скорость  $v$  перемещения определяется той же формулой  $T = Mv^2/2$ , но только в многомерном пространстве. Это построение можно представить следующим способом. Потенциальная поверхность как бы заливается водой до определенного уровня  $E$ , после чего вода на поверхности получившегося моря замораживается и образуется каток, по которому движется указанная эффективная материальная точка. Она может двигаться всюду по катку, пока не достигнет стенки (где  $V \geq E$ ), от которой она отражается, перемещается до следующего столкновения со стенкой и т.д. В зависимости от того, какова глубина моря под поверхностью катка, материальная точка движется медленно (мелкие места) либо быстро (глубокие места). В целом же траектория движения и время пребывания на отдельных участках оказываются довольно сложными и зависящими от того, как в начальный момент времени молекулы ориентированы друг по отношению к другу, каковы направления скоростей их движения и т.п.

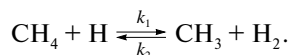
Возможные траектории существенно различаются между собой, так что описание элементарного акта химической реакции только на базе представления о пути реакции, казалось бы, должно полностью оказаться неадекватным действительности. Положение спасает в какой-то мере статистика: усреднение по всем возможным траекториям с учетом к тому же вероятностей их появления приводит к сглаживанию различий, появлению некоторой средней (эффективной) траектории, которая ближе соотносится с движением по пути реакции.

Именно этот подход — усреднение по множеству траекторий — и используется сегодня в большом числе расчетов динамики элементарного акта химической реакции. Подход по своей сути является классическим, а не квантовым, тогда как для атомов и молекул необходимо, конечно, использовать квантовомеханическое описание, которое, однако, является не столь наглядным, как классическое, и заметно более сложным. Тем не менее качественная картина часто похожа для обоих подходов.

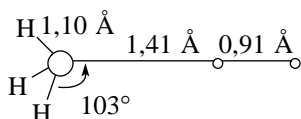
Плоская поверхность катка, о которой речь шла выше, представляет собой полную энергию системы. В квантовомеханическом подходе энергии, отвечающей этой плоской поверхности, соответствует определенное квантовое состояние реагирующей системы. В зависимости от того, что представляет собой это состояние (каковы распределение электронной плотности и вероятность появления тех или иных конфигураций ядер, как сближаются реагенты и т.п.), вероятность осуществления химической реакции оказывается весьма различной (различия достигают нескольких порядков величины).

Рассмотрим в качестве примера возможностей расчета кинетических характеристик реакций следующую [5]. При столкновении атома водорода с

молекулой метана возможна реакция перераспределения (диспропорционирования), которая, в свою очередь, может проходить и в обратном направлении



Переходному состоянию этой реакции отвечает высокосимметричная конфигурация с осью симметрии третьего порядка



Напомним, что для молекулы  $\text{H}_2$  равновесное расстояние равно  $0,74 \text{ \AA}$ , а для молекулы  $\text{CH}_4$  равновесное расстояние  $\text{CH}$  равно  $1,08 \text{ \AA}$  и все углы  $\text{HCH}$  тетраэдрические, то есть  $\approx 109^\circ$ . Высота потенциального барьера вдоль пути прямой реакции  $\Delta V_{\rightarrow} = 13,3 \text{ ккал/моль}$ , тогда как вдоль пути обратной реакции  $\Delta V_{\leftarrow} = 14,6 \text{ ккал/моль}$ , то есть продукты прямой реакции на  $1,3 \text{ ккал/моль}$  стабильнее, чем исходные вещества. В табл. 1 приведены результаты расчета констант скорости обеих реакций, а для прямой реакции и соответствующие экспериментальные величины в интервале температур от  $300$  до  $1500 \text{ K}$ .

Эти данные достаточно типичны: для малых молекул расчетные и экспериментальные константы скорости различаются не более чем в  $3 - 5$  раз, что сопоставимо с экспериментальной точностью измерения этих констант для многих реакций. Для многоатомных молекул такое согласие получить труднее, однако качественно и полуколичественно оно, как правило, достигается. Согласие свидетельствует о том, что используемая для расчетов модель элементарного акта является в основе своей правильной. Именно она должна быть использована при изложении современных представлений о том, как осуществляются химические реакции в тех случаях, когда реагирующие молекулы не подвергаются каким-либо дополнительным воздействиям, например когда реакция проходит в газовой фазе при низких давлениях. Описание реакций в конденсированных средах более сложно, хотя и в этих случаях изложенная выше совокупность наших знаний

Таблица 1

T, K	Константа скорости, $\text{см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$		
	прямой реакции		обратной реакции
	расчет	эксперимент	расчет
300	$4,8 \cdot 10^5$	$1,8 \cdot 10^5$	$6 \cdot 10^3$
600	$3,6 \cdot 10^9$	$3,6 \cdot 10^9$	$1,2 \cdot 10^8$
1000	$2,4 \cdot 10^{11}$	$1,8 \cdot 10^{11}$	$1,2 \cdot 10^{10}$
1500	$3,0 \cdot 10^{12}$	$1,4 \cdot 10^{12}$	$1,4 \cdot 10^{10}$

об элементарных актах реакции сохраняет свое фундаментальное значение. Ее, конечно, необходимо дополнять представлениями о том, как влияют молекулы растворителя, как усложняется или облегчается возможность той или иной “выгодной” ориентации молекул реагентов при столкновении и т.д. Тем не менее и в таких реакциях элементарный акт тоже осуществляется, а его описание опирается на те же идеи. Отметим, что современная экспериментальная техника кинетических исследований активно использует так называемую фемтосекундную спектроскопию, в которой зондирующее возбуждение молекул в каждый момент времени осуществляется импульсами лазерного излучения продолжительностью в несколько десятков или сотню фемтосекунд:  $(10 - 100) \cdot 10^{-15} \text{ с}$ . Молекулы сталкиваются (например, при комнатной температуре) со скоростью порядка сотни или нескольких сотен метров в секунду. Это означает, что за время одного импульса молекула перемещается на  $100 \text{ м/с} \cdot 100 \cdot 10^{-15} \text{ с} = 10^{-11} \text{ м} = 10^{-1} \text{ \AA}$ , так что фемтосекундные импульсы позволяют шаг за шагом следить за изменением состояния реагирующей системы при достаточно малой величине ( $0,1 \text{ \AA}$ ) такого шага.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основная проблема химии — взаимодействие и превращение химических соединений — объясняется в современной науке на основе представлений о движении реагирующей молекулярной системы по потенциальной поверхности. Потенциальные поверхности могут быть найдены в хорошем приближении для малых молекул, что позволяет не только получать количественные результаты расчетным путем, но и устанавливать основные закономерности динамики химических превращений. Для многоатомных молекул расчеты без дополнительных приближений становятся заметно более трудными и, как правило, приходится ограничиваться лишь качественными результатами. Тем не менее и в этих случаях представления о потенциальной поверхности, ее особых точках, в частности минимумах, максимумах и точках перевала, а также об особенностях перемещения изображающей точки по потенциальной поверхности при заданной полной энергии системы служат основой рассуждений о механизмах и динамике превращений и основой для проведения оценок кинетических характеристик.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Yoshimine M., McLean A.D., Lin B. // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. № 10. P. 4412.
2. Minichino C., Barone V. // Ibid. 1994. V. 100. № 5. P. 3717.
3. Miller T.M., Viggiano A.A., Miller A.E.S. et al. // Ibid. 1994. V. 100, № 8. P. 5706.
4. Вудворд Р., Хофман Р. Сохранение орбитальной симметрии. Пер. с англ. М.: Мир, 1971. 206 с.



5. *Truong T.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. № 11. P. 8014.
6. *Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М.* Основы химической кинетики. Пер. с англ. М.: Мир, 1983. 528 с.
7. *Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М.* Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций. М.: Химия, 1986.
8. *Воронин А.И., Ошеров В.И.* Динамика молекулярных реакций. М.: Наука, 1990. 420 с.
9. Химическая энциклопедия: В 5 т. М.: Большая российская энциклопедия, 1988. Т. 1; 1990. Т. 2; 1992. Т. 3; 1995. Т. 4.

\* \* \*

Николай Федорович Степанов, профессор кафедры физической химии Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, зав. лабораторией строения и квантовой механики молекул, доктор физико-математических наук, действительный член Российской Академии естественных наук, Соросовский профессор. Соавтор 5 монографий, автор более 250 научных работ. Область научных интересов: квантовая механика и квантовая химия малоатомных молекулярных систем, теория строения и динамики молекул.