

## COMPLICATED WORLD OF THE ELEMENTARY EVENTS OF CHEMICAL REACTIONS

N. F. STEPANOV

*Some specific features of the elementary events of chemical reactions are discussed, in particular those conservation laws of the total angular momentum and spin of reacting system as a whole and symmetry conservation along the reaction path. The motion of the point representing reacting system over the potential surface is briefly discussed.*

**Рассматривается влияние ряда факторов на элементарный акт химической реакции: сохранение полного углового момента количества движения и спина системы, а также сохранение симметрии вдоль пути химической реакции. Кратко обсуждаются особенности перемещения по потенциальной поверхности точки, изображающей молекулярную систему при химической реакции.**

© Степанов Н.Ф., 1996

## СЛОЖНЫЙ МИР ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКТОВ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Н. Ф. СТЕПАНОВ

Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова

### ВВЕДЕНИЕ

Традиционное описание химических реакций сводится к двум хорошо известным и взаимодополняющим подходам: теории соударений, которая по существу не затрагивает механизма элементарного акта реакции, и теории активированного комплекса, в которой предполагается возникновение некоторого промежуточного образования (комплекса) при переходе от исходных веществ (молекул) к конечным продуктам реакции. Этот комплекс появляется вблизи вершины потенциального барьера при сближении молекул по пути реакции. В теории активированного комплекса используется, кроме того, статистика распределения молекул по состояниям в реагирующей системе при заданной температуре, однако фактически не учитываются многие особенности каждого отдельного элементарного акта.

Основой современного теоретического рассмотрения элементарных актов, а следовательно, и механизмов химических реакций служит концепция потенциальной поверхности (см. [1]). Такая поверхность представляет тот потенциал сил, которые действуют на ядра. Геометрическая конфигурация ядер системы реагирующих молекул (например, ядерная конфигурация двух сталкивающихся молекул) меняется при столкновении, а поскольку эта конфигурация задается набором координат (межъядерных расстояний, валентных углов и т.п.) в многомерном пространстве ядерных переменных, то изменение конфигурации ядер может быть представлено как изменение положения точки в этом пространстве. Каждой ядерной конфигурации отвечает своя потенциальная энергия, то есть соответствующая точка на потенциальной поверхности, а разность между полной энергией всей системы и ее потенциальной энергией определяет кинетическую энергию относительного движения ядер. Другими словами, изображающая точка, отвечающая фиксированной полной энергии и мгновенной конфигурации ядер, как бы скользит по горизонтальной поверхности, отвечающей этой полной энергии, над теми областями потенциальной поверхности, где потенциальная энергия меньше полной. Каждому положению изображающей точки на этой горизонтальной поверхности соответствует ее проекция — точка на самой потенциальной поверхности, определяющая

потенциал взаимодействия ядер, а следовательно, и те силы, которые при данной конфигурации ядер действуют на каждое ядро. Переход из одной области потенциальной поверхности в другую, например в окрестность стабильного минимума на потенциальной поверхности, отвечает химическому превращению, химической реакции начальной системы молекул с образованием конечных продуктов.

Такой образ является чисто классическим, тогда как описание эволюции системы в конечном итоге должно быть квантовомеханическим и отличаться от того, что получается при использовании сравнительно простого классического образа. В целом же на осуществление элементарного акта химической реакции влияет множество факторов как классического, так и квантовомеханического характера. На некоторых из них и хотелось бы остановиться подробнее.

### СОХРАНЕНИЕ МОМЕНТА ИМПУЛЬСА И СПИНА СИСТЕМЫ

Допустим, что ядра каждой из сталкивающихся молекул сохраняют свою конфигурацию, а для того, чтобы не рассматривать поступательное движение всей системы как целого, выберем начало системы координат совпадающим с центром масс всей системы. Если центры масс сталкивающихся молекул лежат на прямой, по которой направлены скорости поступательного движения центров масс отдельных молекул (столкновение, которое может быть названо лобовым), то момент импульса, или момент количества движения  $\mathbf{M}$  всей системы, равен векторной сумме  $\mathbf{M}_{12}$  моментов  $\mathbf{M}_1$  и  $\mathbf{M}_2$  сталкивающихся молекул 1 и 2 и не зависит от расстояния между ними

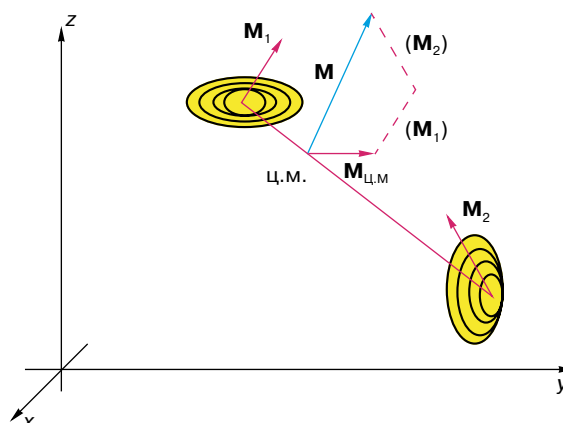
$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_{12} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2.$$

Если же столкновение не является лобовым, то к вектору  $\mathbf{M}_{12}$  должно быть добавлено еще одно слагаемое —  $\mathbf{M}_{ц.м.}$ , отвечающее сумме моментов количества движения обеих молекул относительно их общего центра масс (ц.м.) (рис. 1):

$$\mathbf{M}_{ц.м.} = \mathbf{R}_1 \times \mathbf{P}_1 + \mathbf{R}_2 \times \mathbf{P}_2. \quad (1)$$

Здесь  $\mathbf{R}_1$  и  $\mathbf{R}_2$  — радиусы-векторы центров масс отдельных молекул (в системе координат, где общий для обеих молекул центр масс покоится);  $\mathbf{P}_1 = m_1 \mathbf{V}_1$  и  $\mathbf{P}_2 = m_2 \mathbf{V}_2$  — составляющие импульсов этих молекул (как целого), перпендикулярные векторам  $\mathbf{R}_1$  и  $\mathbf{R}_2$ ;  $m_i$  и  $\mathbf{V}_i$ ,  $i = 1, 2$ , — массы и скорости соответствующих молекул. Поскольку центр масс всей системы находится в начале системы координат ( $m_1 \mathbf{R}_1 + m_2 \mathbf{R}_2 = 0$ ) и полный импульс системы сохраняется при столкновении молекул ( $\mathbf{P} = \mathbf{P}_1 + \mathbf{P}_2 = 0$ , если не рассматривать поступательное перемещение системы как целого), то выражение (1) можно записать как

$$\mathbf{M}_{ц.м.} = \frac{m_1}{\mu} (\mathbf{R}_1 \times \mathbf{P}_1) = \frac{m_2}{\mu} (\mathbf{R}_2 \times \mathbf{P}_2),$$



**Рис. 1.** Угловой момент количества движения для двух сталкивающихся молекул.  $\mathbf{M}_1$  и  $\mathbf{M}_2$  — собственные моменты количества движения отдельных молекул,  $\mathbf{M}_{ц.м.}$  — момент молекул относительно центра масс (ц.м.),  $\mathbf{M}$  — полный угловой момент всей системы как векторная сумма  $\mathbf{M}_1$ ,  $\mathbf{M}_2$  и  $\mathbf{M}_{ц.м.}$ .

где  $\mu$  — приведенная масса системы реагирующих молекул,  $\mu^{-1} = m_1^{-1} + m_2^{-1}$ .

Полный момент импульса

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_{ц.м.} = \text{const}$$

сохраняется при столкновении молекул, а это означает, что  $\mathbf{M}_{ц.м.}$  также будет постоянным, если хотя бы приближенно сохраняются моменты импульса отдельных молекул. В свою очередь, это заключение приводит к очень простому следствию: при уменьшении  $\mathbf{R}_1$  (и соответственно  $\mathbf{R}_2$ ) должен увеличиваться (по величине) импульс  $\mathbf{P}_1$  (соответственно  $\mathbf{P}_2$ ), то есть система при сближении молекул все быстрее и быстрее вращается вокруг общего центра масс. Такое увеличение скорости вращения неизбежно влечет за собой увеличение центробежной силы, препятствующей сближению молекул, а потому и их превращению в конечные продукты.

Без сомнений, подобного рода классические факторы, влияющие на элементарный акт химической реакции, можно попробовать учесть: оценить статистику распределения импульсов у сталкивающихся молекул, оценить, при каких закручивающихся скоростях молекулы перестанут сближаться на расстоянии меньше некоторого заданного (начиная с которого и происходит переход к продуктам реакции) и т.п. Однако в силу того, что у всех атомов и молекул имеется помимо рассмотренного выше (углового, или орбитального) момента количества движения еще одна составляющая полного момента импульса, называемая собственным моментом, или спином, в игру вступает дополнительный, достаточно мощный по своим последствиям фактор, не имеющий аналога в классической теории.

Влияние этого фактора определяется двумя обстоятельствами. Во-первых, спин каждой молекулы

существенно меньше подвержен влиянию окружающих ее других молекул, чем угловой момент количества движения, то есть это характеристика более устойчивая, более стабильная, чем то, что определяется ее вращением как целого. Для спина всей системы существует довольно жесткое условие его сохранения при переходе от исходных веществ к продуктам: спин системы как до превращения, так и после него должен быть одним и тем же. Во-вторых, со спином связан магнитный момент молекулы, который при взаимодействии с внешним магнитным полем определенным образом ориентируется относительно направления этого поля, что приводит к той или иной ориентации самих молекул относительно поля – так называемое выстраивание молекул в поле. Такое выстраивание, в свою очередь, влияет на ориентацию молекул при столкновениях, так что при одних ориентациях превращение затрудняется, а при других, наоборот, облегчается.

Величины собственного момента количества движения определяются выражением  $\hbar \sqrt{S(S+1)}$ , где  $\hbar$  – постоянная Планка, а  $S$  – целое или полуцелое число. Для каждого значения  $S$  у свободной системы (молекулы) существует на самом деле  $2S+1$  состояние с одной и той же энергией, которые при внесении такой системы в магнитное поле за счет взаимодействия с полем приобретают дополнительную энергию и различаются по энергии. Величина  $k = 2S+1$  носит название мультиплетности вырожденной по энергии совокупности состояний или, как часто говорят, мультиплетности состояния (подразумеваемая при этом под вырожденным состоянием все те состояния, вместе взятые, которые соответствуют данной энергии).

Как правило, основное состояние стабильных молекул синглетно ( $k = 1, S = 0$ ). При столкновении же двух молекулярных систем с ненулевыми спинами ( $S_i \neq 0, i = 1, 2$ ; такие системы обычно называют радикалами) конечный продукт будет иметь различные значения суммарного спина, поскольку спины подсистем, как и для обычного, углового момента количества движения, складываются как векторы. Если спин одной подсистемы определяется числом  $S_1$ , а второй –  $S_2$ , то число  $S$ , определяющее суммарный спин всей системы, может получиться равным одному из следующих чисел:  $S_1 + S_2, S_1 + S_2 - 1, S_1 + S_2 - 2, \dots, |S_1 - S_2|$ . Так, если  $S_1 = S_2 = 1$ , то  $S = 2, 1$  и  $0$ . Общее число возможных состояний двух подсистем в этом случае  $(2 \times 2 + 1) + (2 \times 1 + 1) + (2 \times 0 + 1) = 9$ , и только одно из них будет синглетным. Остальные состояния будут возбужденными и очень часто отталкиваемыми. Это означает, что при столкновении двух радикалов в триплетном состоянии ( $S = 1$ ), например двух триплетных карбенов  $\text{Ph}_2\text{C}\cdot$ , реакция между ними будет приводить к конечному продукту  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{CPh}_2$  в синглетном состоянии или, как говорят, будет разрешена по спину, только если исходное состояние пары радикалов будет синглетным. При столкновении атома водо-

рода ( $S_1 = 1/2$ ) с молекулой кислорода ( $S_2 = 1$ ) продукт реакции  $\text{HO}_2$  ( $S = 1/2$ ) будет возникать, только если исходное состояние пары реагентов будет дублетным.

Без сомнений, каждому множеству состояний с одним и тем же спином  $S$  отвечает своя потенциальная поверхность с заданными начальными состояниями сталкивающихся молекул и конечными состояниями продуктов. Важно подчеркнуть, что каждая из этих поверхностей соответствует в любой ее области одному и тому же спину. Переходы с одной потенциальной поверхности на другую, отвечающую другой мультиплетности, возможны, однако вероятность этих переходов для свободных систем очень мала. Эта вероятность возрастает при переходе к молекулам, содержащим тяжелые атомы, атомы с большими значениями заряда ядер  $Z$ . Она обусловлена прежде всего тем, что наличие спина связано с магнитным моментом, наличием магнитного поля, создаваемого движущейся частицей с таким моментом, и с взаимодействием этого момента с тем электромагнитным полем, которое создается движущимися в молекуле заряженными частицами. Такое взаимодействие носит название спин-орбитального. Оно-то и приводит к тому, что условие сохранения спина перестает быть строгим. Если же эксперимент осуществляется во внешнем магнитном поле, то взаимодействие спиновых магнитных моментов с полем приводит подчас к заметному увеличению указанной вероятности перехода, например к более легкому осуществлению так называемой триплет-синглетной спиновой конверсии.

Одним из возможных проявлений влияния спина на химическую реакцию является магнитный изотопный эффект (см., например, [2]), суть которого заключается в различном влиянии изотопических разновидностей ядер, имеющих разные спины, на химическую реакционную способность, что приводит к различию в скоростях превращений радикалов, содержащих магнитные ( $I \neq 0$ ) и немагнитные ( $I = 0$ ) ядра (для спинового числа ядра используется общепринятое обозначение  $I$  в отличие от обозначения спина электронов  $S$ ). Так, при фотолизе дибензилкетона  $\text{PhCH}_2(\text{CO})\text{CH}_2\text{Ph}$ , то есть при возбуждении кетона, находящегося первоначально в основном, синглетном состоянии, фотонами (спин которых равен 1), образуется радикальная пара  $\text{Ph}(\text{H}_2)\text{C}\cdot$  и  $(\text{C}\cdot\text{O})\text{CH}_2\text{Ph}$  в триплетном состоянии. В том случае, когда ядро атома углерода имеет магнитный (спиновый) момент, то есть это ядро относится к изотопической разновидности  $^{13}\text{C}$  ( $I = 1/2$ ), скорость триплет-синглетной конверсии радикальных пар оказывается большей, чем скорость конверсии при наличии немагнитных ядер  $^{12}\text{C}$  ( $I = 0$ ). Поэтому вероятность рекомбинации, приводящей к образованию исходного кетона, у радикальных пар с  $^{13}\text{C}$  выше, чем у немагнитных радикальных пар. Последние в силу того, что скорость их рекомбинации меньше, успевают претерпеть другие

превращения, например радикал ( $^{12}\text{C}^*\text{O}$ ) $\text{CH}_2\text{Ph}$  диссоциирует на  $^{12}\text{CO}$  и  $^*\text{CH}_2\text{Ph}$ , после чего два бензильных радикала рекомбинируют с образованием дибензила. Главными продуктами реакции в этом случае оказываются дибензил и монооксид углерода. Таким образом, за счет различия в скоростях конверсии изотопические разновидности рассортировываются по различным продуктам.

Помимо магнитного изотопного эффекта можно указать на наличие других эффектов, также обусловленных влиянием на реакционную способность спина, прежде всего магнитно-полевого эффекта и химической поляризации ядер. Первый из них связан, в частности, с тем, что внешнее магнитное поле приводит к расщеплению триплетного уровня, часть получающихся при этом состояний (два из трех) оказывается удаленной по энергии от синглетного состояния, что замедляет триплет-синглетную конверсию, так что вероятность осуществления реакции взаимодействия триплетной пары (с переходом в синглетный продукт) понижается. Второй эффект – химическая поляризация ядер – уже по существу был упомянут выше, когда речь шла о выстраивании. Он определяется влиянием суммарной ориентации ядерных спинов в молекуле на вероятность осуществления реакции. Под влиянием внешнего магнитного поля в системе оказываются представленными с большим весом состояния с той или иной преимущественной ориентацией ядерных спинов, что и приводит к селективности химических превращений. Такая поляризация, то есть упорядочение ориентации ядерных спинов, может возникать под влиянием не только постоянного магнитного поля, но и переменного низкочастотного электромагнитного излучения (при высоких частотах спины ядер не будут успевать переориентироваться, то есть не будут следить за полем).

Можно назвать также другие спиновые эффекты, влияющие на селективность химических превращений и скорость их осуществления. Однако, по-видимому, складывающаяся картина уже достаточно ясна: спиновые эффекты, будучи весьма и весьма энергетически малозначимыми<sup>1</sup>, в силу строгих или приближенных запретов могут очень активно отражаться на реакционной способности химических соединений. Изучение этих эффектов и их влияния на поведение реагирующих молекул составляет предмет того раздела современной химии<sup>2</sup>, который часто называют спиновой химией [2]. Следует отметить также, что степень влияния спиновых

<sup>1</sup> Действительно, спиновая триплет-синглетная конверсия обычно индуцируется взаимодействиями, меняющими энергию всего лишь на 1–150 Гс, то есть на величины от нескольких тысячных до десятых Дж/моль.

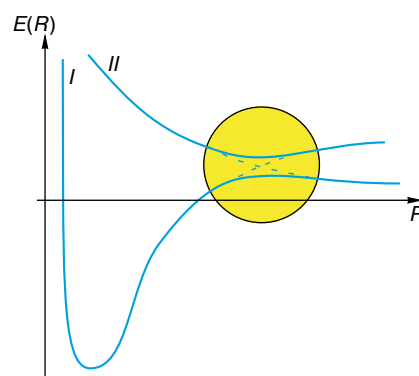
<sup>2</sup> Появление и развитие этого раздела в существенной степени обязаны ученым Института химической физики РАН, и прежде всего академику А.Л. Бучаченко и проф. Е.Л. Франкевичу.

эффектов должна быть различной на разных участках потенциальной поверхности, что не только будет сказываться на особенностях их проявления в различных колебательных состояниях, но и позволит влиять на реакционную способность, направленно переводя молекулы в те или иные конфигурации (что особенно просто осуществляется для структурно нежестких молекул).

## ОГРАНИЧЕНИЯ ПО СИММЕТРИИ

Каждому квантовому состоянию молекулярной системы отвечает своя потенциальная поверхность, число же таких состояний в общем случае достаточно велико. Это означает, что потенциальные поверхности различных состояний могут достаточно близко подходить друг к другу либо даже пересекаться. Именно такого типа картина очень часто и возникает при анализе потенциальных поверхностей реагирующих систем. Простейшим примером может служить система двух потенциальных кривых такой двухатомной молекулы, как LiF (рис. 2). Для основного состояния этой молекулы вблизи равновесного расстояния распределение зарядов примерно соответствует системе  $\text{Li}^+ + \text{F}^-$ . При межъядерных расстояниях, примерно равных 1 нм, к потенциальной кривой низшего состояния подходит потенциальная кривая того же типа симметрии, но отвечающая диссоциационному пределу  $\text{Li} + \text{F}$ , так что в итоге получается система двух кривых, изображенных на рисунке и характеризующихся тем, что справа и слева от области, обведенной кружком, распределения зарядов вдоль каждой потенциальной кривой различны, а кроме того, на кривой основного состояния имеется и потенциальный барьер в той же области.

Если же потенциальные поверхности пересекаются, то возникает естественный вопрос, как должна вести себя изображающая точка для молекулярной



**Рис. 2.** Потенциальные кривые  $E(R)$  двух состояний I и II одного и того же типа симметрии двухатомной молекулы типа LiF. Пунктиром показано поведение потенциальных кривых, если бы они могли пересечься.

системы после прохождения области пересечения: то ли она должна остаться на той же самой потенциальной поверхности, то ли она перейдет на другую поверхность, то ли возможна и та и другая ситуация в зависимости от условий столкновения молекул. При ответе на этот вопрос существенным оказывается учет возможной симметрии реагирующей системы.

Точка на потенциальной поверхности в каждый момент времени определяет как потенциал межъядерного взаимодействия, так и ту геометрическую конфигурацию ядер, которая отвечает этому моменту. Точка с течением времени перемещается от положения, соответствующего исходным молекулам, к тому, которое соответствует продуктам реакции. На этом пути, даже если точка движется по дну долины исходных реагентов (по пути реакции), как правило, встречается некоторое повышение потенциальной энергии (потенциальный барьер), преодолев которое система перейдет в долину продуктов (система с геометрической конфигурацией, отвечающей вершине потенциального барьера, как известно, называется активированным комплексом химической реакции).

Если атомарный состав молекулы таков, что те или иные геометрические ее конфигурации могут обладать симметрией, то именно симметричные конфигурации, как правило, будут отвечать на потенциальной поверхности минимумам, максимумам или точкам перевала. Это означает, что в таких точках (и в их ближайших окрестностях) волновые функции квантовых состояний системы будут определенным образом преобразовываться при действии операций симметрии, не меняющих соответствующую симметричную конфигурацию ядер. Обычно волновые функции, преобразующиеся одинаково при выполнении операций симметрии, называют функциями одного и того же типа симметрии, в противном случае — функциями разных типов симметрии.

Весьма важной особенностью систем с симметрией является то, что состояния одного и того же типа симметрии имеют гораздо меньшие возможности пересекаться, чем состояния разных типов. Если при движении вдоль пути реакции (или вблизи него) сохраняется симметрия системы, то будет сохраняться и тип симметрии соответствующего состояния, так что наличие пересечений с состояниями другой симметрии не будет сказываться на перемещении по заданной начальной потенциальной поверхности, а пересечения с поверхностями того же самого типа симметрии, как правило, также будут отсутствовать. Такие поверхности могут приближаться достаточно близко к начальной поверхности, и тогда они могут за счет достаточно сильного влияния исказить начальную поверхность либо даже приводить в таких областях к нарушению применимости исходного адиабатического приближения (в рамках которого и справедливо лишь само понятие потенциальной поверхности). К тому же

поверхности других типов симметрии как бы и не замечают исходной поверхности, и переход на них, даже если они лежат при некоторых конфигурациях ядер по энергии ниже исходной поверхности, оказывается при обычных механизмах сближения реагирующих молекул фактически запрещенным.

Таким образом, симметрия выступает при реакции в качестве фактора, аналогичного в каком-то смысле спину: она приводит к определенному типу запретам, влияющим на возможность осуществления реакции. Правда, этот фактор действует обычно слабее, чем спиновый. И основных причин того две: во-первых, отклонения от симметричных конфигураций приводят пусть к слабому, но нарушению симметрии, а потому и к нарушению запретов по симметрии, во-вторых, существуют обычно достаточно слабые взаимодействия, например так называемые спин-орбитальное и спин-спиновое взаимодействия, которые приводят к более сложным построениям при рассмотрении симметрии молекулярных систем, чем привычная симметрия пространственных преобразований (поворотов в пространстве, отражений и т.п.). Тем не менее при качественном анализе предпочтительности того или иного механизма осуществления химической реакции учет симметрии оказывается не только достаточно полезным, но и необходимым. Учет симметрии на орбитальном уровне привел Р. Вудворда и Р. Хофмана к формулировке правил сохранения орбитальной симметрии, оказавших весьма сильное воздействие на развитие теоретических представлений и решение практических задач синтетической органической химии. Помимо правил Вудворда—Хофмана существует множество других правил и положений, также основанных на учете симметрии систем вдоль пути реакции и играющих подчас не менее важную роль при качественном обсуждении наиболее вероятных механизмов химических реакций (особенно в органической химии).

### ТРАЕКТОРИИ ДВИЖЕНИЯ ПО ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Как уже говорилось, траектории движения точки, изображающей реагирующую систему молекул, по потенциальной поверхности могут быть весьма сложными, что зависит не только от рельефа этой поверхности, но и от того, как сталкиваются реагирующие молекулы. Качественное представление о таких траекториях может дать рис. 3, на котором голубым цветом изображена одна из возможных траекторий, ведущих к прохождению над барьером и к переходу в долину продуктов. Другая траектория, показанная зеленым цветом, ведет к отражению от барьера (хотя величина полной энергии  $E$ , соответствующая представленной схеме, и превышает высоту барьера  $V_0$ ) и к возвращению системы обратно в долину исходных веществ. Пример такой траектории говорит о том, что не все траектории приводят

к положительному результату, когда система проходит над барьером в долину продуктов. Есть определенная вероятность того, что система вернется назад.

Для понимания того, что происходит с молекулами при столкновении, помимо самой по себе картины перемещения изображающей точки по потенциальной поверхности очень полезным оказалось и рассмотрение сил, действующих на молекулы в каждой точке потенциальной поверхности и определяемых как взятые с обратным знаком производные потенциала по соответствующим координатам. Эти силы дают более ясное представление о том, куда будут перемещаться ядра, начиная с некоторого исходного их расположения. Весьма полезной для анализа возможных перемещений картиной оказалось и изучение движений изображающей точки в так называемом фазовом пространстве, в котором наряду с обычными координатами, например расстояниями между ядрами, в качестве независимых переменных используются и скорости изменения этих переменных (а точнее, импульсы, связанные с изменениями пространственных переменных). Такой анализ, в частности, позволил установить, что для каждого заданного значения полной энергии всей реагирующей системы имеются вблизи седловых точек на потенциальной поверхности или вблизи точек минимумов определенные области (интервалы изменения координат и скоростей), в которых вероятность найти систему гораздо выше, чем в соседних областях, а переход из одной области в другую определяется взаимным расположением областей повышенной вероятности. Другими словами, такой анализ позволяет представить себе эволюцию реагирующей системы как последовательность ее

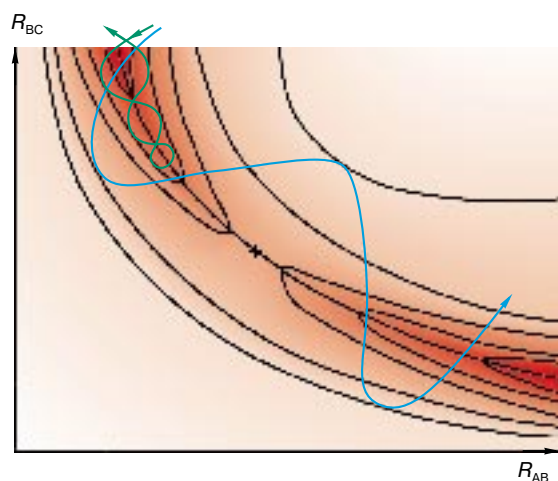
переходов из одной области повышенной вероятности в некоторую соседнюю, пока в итоге она не попадает в такую область, которая уже отвечает движению по долине продуктов. Оценив вероятности таких переходов, можно получить оценку и для полной вероятности перехода из начальной конфигурации реагентов в конечную конфигурацию продуктов. Такой подход позволил также понять, как влияет на вероятность осуществления элементарного акта химической реакции связь различных движений в молекулярной системе, в частности оценить взаимное влияние внутримолекулярных движений (колебаний ядер друг относительно друга).

### КВАНТОВЫЙ ХАРАКТЕР ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКТОВ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Представленное выше рассмотрение в основном опиралось на классические наглядные образы. В то же время молекулы и атомы, реагирующие друг с другом, суть те объекты, которые корректно могут быть описаны лишь в рамках квантовомеханического подхода, где имеются представляющая реагирующую систему волновая функция, зависящая от времени, и начальные условия, определяющие волновую функцию этой системы в начальный момент времени. Представить себе изменение во времени функции всех ядерных координат — достаточно трудная задача. Не претендуя на выполнение такой задачи, можно напомнить, что волновая функция задает лишь плотность распределения вероятности нахождения ядер в пространстве, а потому в системе с разной вероятностью представлены различные геометрические конфигурации ядер системы, так что движение только вдоль пути реакции является определенной идеализацией (о чем уже говорилось), причем такая идеализация становится, как правило, тем хуже, чем более возбужденные колебательные состояния системы вовлекаются в процесс химического взаимодействия.

Нельзя не упомянуть даже при столь беглом рассмотрении проблемы элементарного акта и возможность так называемого туннелирования реагирующих систем через потенциальные барьеры. В отличие от классической механики, где полная энергия не может быть меньше потенциальной для любой геометрической конфигурации ядер, в квантовой механике такое утверждение справедливо лишь в среднем. Поэтому, если при классическом рассмотрении те конфигурации, для которых полная энергия меньше потенциальной, просто не могут осуществиться, в рамках квантовой механики вероятность обнаружения таких конфигураций отлична от нуля.

Обычно эта вероятность очень мала, однако все же не равна нулю, особенно для “запрещенных” конфигураций с участием сравнительно легких частиц, например протона, поскольку вероятность обнаружения таких конфигураций существенно зависит от



**Рис. 3.** Траектории движения изображающей точки по потенциальной поверхности. Голубой кривой показана траектория, ведущая к осуществлению химической реакции, зеленой кривой – траектория, ведущая к возвращению системы в исходную долину реагентов.

масс имеющихся в системе частиц. Другими словами, при химической реакции изображающая точка может двигаться по такому пути, который отвечает прохождению системы из долины реагентов в долину продуктов под барьером, так что даже если у системы полная энергия ниже, чем высота барьера, реакция может осуществиться с определенной (ненулевой) вероятностью. Подобного типа подбарьерные переходы часто наблюдаются при низких температурах (когда полной энергии недостаточно для классического преодоления барьера) для реакций переноса электрона от одной молекулы (или иона) к другой или для реакций переноса протона. К числу таких реакций относятся, например, реакции переноса электрона в застеклованных спиртовых матрицах (77 К) от молекул нафталина или дифениламина (после их фотовозбуждения) на молекулы четыреххлористого углерода с последующей их диссоциацией и образованием радикалов  $\cdot\text{CCl}_3$ , а также реакции изомеризации некоторых органических циклических соединений, в которых сравнительно легко осуществляется перенос протона от одного атома цикла к другому.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Многие интересные вопросы динамики химических реакций лишь в последние годы начинают получать сколько-нибудь четкие ответы, другие же пока лишь формулируются и таких ответов не имеют. В частности, сравнительно слабо исследованы вопросы о том, как будут меняться наши представления и модели в тех областях, где адиабатическое приближение перестает быть справедливым, где сама по себе концепция потенциальной поверхности становится неправомерной (а такие случаи встречаются, и нередко). Не исследовано достаточно детально, как связана самоорганизация химических систем с (хаотическим или достаточно регулярным)

характером движения по потенциальной поверхности, насколько в тех или иных процессах у химических соединений сохраняется “память” о том, как они были получены, то есть как осуществлялся конкретно элементарный акт химической реакции (а такие системы, сохраняющие полностью или частично память о конкретном механизме их получения, хорошо известны) и т.д. Тем не менее уже то, что множество этих проблем сформулировано, позволяет надеяться на успешное их решение и создание относительно полной картины того, что происходит с молекулами при их химических превращениях не только в газовой, но и в конденсированных фазах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Степанов Н.Ф. Потенциальные поверхности и химические реакции // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 10. С. 33–41.
2. Бучаченко А.Л. Второе поколение магнитных эффектов в химических реакциях // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 12. С. 1139–1149.
3. Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М. Основы химической кинетики. М.: Мир, 1983.
4. Воронин А.И., Ошеров В.И. Динамика молекулярных реакций. М.: Наука, 1990.

\* \* \*

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