

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА И ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ *

Генри Эйринг, Принстон САСШ

Типы химических реакций

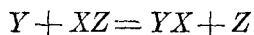
Механизмы химических реакций весьма разнообразны. При многих реакциях происходит излучение света, несомненно связанное с переходами электронов. Преобладающее большинство реакций ускоряется с повышением температуры. Число эндотермических и число экзотермических реакций естественно должно быть одним и тем же, хотя последние скорее могут происходить спонтанно. Реакции в твердой фазе редки, в то время как примеров реакций в растворах, в газовой фазе и на поверхностях можно привести очень много. Реакции в растворах часто бывают мгновенными; такие реакции, как известно сопровождаются соединением ионов. Реакции в растворе, сопровождаемые разрушением парной электронной связи, в общем происходят медленно, и их скорость возрастает при повышении температуры. Такие связи принадлежат к классу известных под названием гомеополарных и они будут составлять главную тему настоящей статьи. Многие связи, имеющие в газовой фазе все свойства гомеополарных связей, являются полярными в растворе. Два атома на самом деле связаны цепью электронов. Если самое слабое звено ее является парной электронной связью, то мы говорим о гомеополарной связи. Если же это звено является связью между положительным ядром и электроном, то мы называем ее полярной. Конечно, связь последнего рода, являющаяся электростатической,

* Доклад на Конференции по химической кинетике, организованной Американским химическим обществом. Chem. Reviews, vol. X, Febr. 1932, p. 103. Перевод Т. П. Эренфест.

очень ослабляется растворением в веществе с высокой диэлектрической постоянной. В газовой фазе самым слабым звеном, вероятно, всегда бывает гомеополарная связь.

Обширный класс реакций ни в одной стадии не сопровождается излучением. Энергия, необходимая для разрушения и для последующего восстановления гомеополарных связей, доставляется сильными столкновениями. Так как во многих случаях известно, что количество энергии, потребляемое при реакциях, недостаточно для того, чтобы непосредственно разрушить какую-либо из связей, то связи, очевидно, должны друг друга ослаблять при взаимном приближении. Таким образом при столкновении некоторые связи переходят в новые постепенным или адиабатическим процессом. К этому очень общему типу реакций была применена квантовая механика с весьма большим успехом, и его мы здесь и рассмотрим.

Если бы связь между двумя атомами зависела только от расстояния между ними, а не от положения других атомов, то валентность и энергия активации не играла бы той выдающейся роли, которую она играет. На самом деле атом притягивает другие ненасыщенные атомы до тех пор, пока его валентность не насытится, после чего он отталкивает все другие атомы. Если мы хотим, чтобы произошла реакция



между тремя атомами одной и той же валентности, то мы должны как-нибудь заставить Y так близко подойти к X , чтобы X пришел в неуверенность, к какому атому он собственно принадлежит. Это состояние неуверенности и есть состояние активации. Энергия, затраченная на то, чтобы приблизить Y к X , является энергией активации. В жидкой или газовой фазе молекулы (или атомы) движутся с разными случайными скоростями. Известная доля молекул, возрастающая с температурой, движется с огромными скоростями. Если между такими быстрыми группами произойдет лобовой удар, то атомы различных молекул подойдут друг к другу на такое же близкое расстояние, на каком они находятся от своих прежних партнеров, и вследствие этого

может произойти обмен партнеров и бимолекулярная реакция. Мономолекулярная реакция есть сильное внутреннее столкновение с последующим обменом партнеров, связанных друг с другом. В некоторых случаях этот обмен есть не что иное, как диссоциация, происходящая как только энергия концентрируется на надлежащей связи. Райс¹ рассматривал мономолекулярные реакции в связи с преддиссоциацией.

Природа химических связей

Силы, связывающие атомы друг с другом, все обусловлены тем, что атомы состоят из положительных и отрицательных зарядов; и в самом деле, грубо говоря, одна десятая энергии гомеоплярной связи может быть вычислена просто на том основании, что сила между зарядами обратно пропорциональна квадрату расстояния. При этом, конечно, нужно предположить, что для электронов существует та вероятность распределения, которая дается квантовой механикой. Эта связь, обусловленная кулоновыми силами, или „кулонов интеграл“, получается интегрированием потенциала Кулона по электронным облакам. Предположение, что группа атомов, т. е. ее положительные ядра и ее электроны, должны удовлетворять уравнению Шрёдингера и принципу Паули, вводит, кроме того, еще совершенно новый род потенциальной энергии между атомами, называемой обменной связью или „обменным интегралом“. Чтобы понять более ясно природу этого обменного интеграла, мы сделаем небольшое отступление.

Для атома водорода мы имеем следующее уравнение Шрёдингера:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi\mu}{h^2} (E - V) \psi = 0. \quad (1)$$

Потенциальная энергия V имеет вид $V = -\frac{e^2}{r}$; x, y, z — обыкновенные прямоугольные координаты, μ — масса электрона, а h — постоянная Планка. Уравнение (1) имеет только для особых значений энергии E решения ψ , допускающие физическое истолкование; ψ называется фундаментальной

функцией, а E — характеристическими числами. Эти значения E очевидно являются уровнями энергии водорода. ψ суть функции от координат электрона x, y, z и некоторых целых чисел n, l, m , в то время как E не зависит от координат электрона, а зависит только от квантовых чисел n, l, m . Таким образом для каждой совокупности квантовых чисел мы имеем свою особую функцию ψ и особое значение E . Главное квантовое число n проходит все положительные целые значения, начиная с единицы. Квантовое число l всегда меньше, чем n . $l=0$ для s электронов, 1 — для p электронов, 2 — для d и т. д. Для определенного значения n и l число m может принимать $2l+1$ значений, начиная с $-l$ и кончая $+l$. Эти $2l+1$ значений m составляют все допускаемые проекции вектора углового момента на ось приложенного магнитного поля.

Вероятность того, чтобы электрон находился в какой-нибудь точке пространства, пропорциональна значению ψ^2 в этой точке, так что для двух электронов, у которых не все квантовые числа совпадают, вероятность нахождения в какой-нибудь точке не может быть для всех точек пространства одной и той же. Та же система квантовых чисел, которая служит для описания водорода, входит автоматически, посредством уравнения Шрёдингера и в описание любого атома. Для атомов с более чем одним электроном потенциальная энергия просто является суммой всех членов, соответствующих притяжению между ядром и электроном, и всех членов, соответствующих отталкиванию между электронами. Кроме того, уравнение изменяется еще в том смысле, что для координат каждого нового электрона прибавляется выражение Лапласа:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z_i^2}.$$

Фундаментальная функция нового уравнения будет приближенно изображаться произведением фундаментальных функций типа водородных

$$U = \psi_1 \psi_2 \dots \psi_n,$$

где каждому ψ мы можем отнести совокупность целых кван-

товых чисел n, l, m точно так же, как в случае водорода. Можно было бы предположить, что все электроны выбрали бы ту же самую низшую совокупность квантовых чисел. Однако принцип Паули утверждает, что в одном атоме одну и ту же совокупность квантовых чисел n, l, m могут иметь не больше, чем два электрона. Для того чтобы объяснить эффект Земана для атомов с большим числом электронов было необходимо приписать всем электронам еще четвертое квантовое число s . Квантовое число спина s , может принимать только значения $\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$. Если два электрона в атоме имеют те же самые квантовые числа n, l, m , то для них квантовые числа спина должны иметь противоположные знаки. Таким образом для двух электронов в атоме все четыре квантовых числа не могут быть одинаковыми. Однако для двух электронов в различных атомах могут совпадать все четыре квантовых числа. Общее утверждение принципа Паули в этом случае заключается в том, что никакие два электрона не могут иметь одну и ту же фундаментальную функцию ψ_s , где s — та часть фундаментальной функции, которая соответствует вращению электрона.

Ценер и Слэтер² показали, как можно определить приближенно фундаментальную функцию электрона любого атома, если заданы все четыре квантовых числа. Для нашей цели не нужно будет их определять. Но очевидно, что если задать квантовые числа и сказать, к какому атому каждый электрон принадлежит, то легко можно записать фундаментальную функцию системы в том случае, когда атомы находятся на большом расстоянии друг от друга. Это будет просто произведение фундаментальных функций каждого электрона в отдельности. Но даже если брать одну и ту же совокупность квантовых чисел, то все же, обменивая электроны, местами мы получим много различных фундаментальных функций, которые все соответствуют одной и той же энергии и все являются одинаково хорошими приближенными решениями уравнения Шрёдингера. В том случае, если фундаментальные функции двух электронов отчасти перекрываются либо внутри одного атома, либо между двумя

атомами, электроны устраиваются всеми возможными способами так, чтобы не нарушить принципа Паули. Этим явлением мы совершенно пренебрегали, рассматривая кулонову связь, так что мы можем ожидать измененную энергию связи. Существуют различные возможности. Если электроны попадают одновременно в одну и ту же область чаще, чем если бы они двигались независимо друг от друга, то притяжение увеличивается. Если же они занимают одну и ту же область реже, чем если бы они двигались независимо, то получается уменьшение связи. Эта добавочная потенциальная энергия и называется обменным интегралом. Для того чтобы два эквивалентных электрона занимали одну и ту же область, они должны по принципу Паули иметь противоположно направленные моменты вращения (спины), так как остальные части их фундаментальных функций тождественны. Следовательно, для противоположно направленных спинов обменный интеграл увеличивает связь, так как электроны, обуславливающие связь, могут большую долю времени проводить между атомами.

Гейтлер и Лондон ³ впервые открыли обменную связь для молекул и вычислили ее для H_2 .

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ДЛЯ РЕАКЦИЙ, ПРИ КОТОРЫХ ТРИ ЭЛЕКТРОНА МЕНЯЮТ ПАРТНЕРОВ

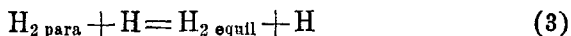
Если у двух одновалентных атомов спины электронов направлены противоположно, т. е. если эти спины антипараллельны, обуславливая притягательную обменную связь, тогда как кулоново притяжение не зависит от направления спинов, то очевидно у третьего атома спин электрона никак не может быть антипараллельным к каждому из двух других. Третий атом будет отталкиваться по крайней мере одним из двух других атомов. Пользуясь теорией возмущения, Лондон ⁴ дал следующее приближенное выражение для энергии трех одновалентных атомов:

$$E_3 = A + B + C + \left[\frac{1}{2} (\alpha - \beta)^2 + (\beta - \gamma)^2 + (\gamma - \alpha)^2 \right]^{1/2}. \quad (2)$$

Рис. 1 представляет три одновалентных атома Y, X и Z,

расположенных в вершинах треугольника. Величинами, написанными на прямых, соединяющих пары атомов, обозначено количество энергий, которое бы потребовалось для того, чтобы разъединить пару, если бы третий атом отсутствовал. Здесь важно то обстоятельство, что хотя энергия E_3 и не является суммой трех энергий, соответствующих парным связям, все же она выражается через величины, определяющие эти связи между парами атомов. Для многих двухатомных молекул кривая потенциальной энергии может быть построена на основании известных спектроскопических данных, при помощи кривой Морза ⁵, и они могут быть использованы для вычисления связи между парами атомов. Однако для того чтобы вычислить E_3 , недостаточно знать $A + \alpha$, $B + \beta$ и $C + \gamma$, получаемые из кривой Морза. Кроме этого нужно еще знать A , B и C , т. е. часть энергии связи, обусловленную кулоновыми силами (α , β и γ — обменные части связей). В случае водорода кулонова часть энергии связи составляет приблизительно 10% всей энергии связи, как показано вычислениями Сугюра ⁶ интегралов Гейтлера и Лондона ³.

Фаркас ⁷ нашел для реакции



энергию активации от 4 до 11 ккал. Эйринг и Полани ⁸ нашли, исходя из уравнения (3) и пользуясь кривой Морза для H_2 , 13 ккал. Если пользоваться другой кривой Морза (а именно такой, которая согласуется с теоретической кривой на больших расстояниях, где известно, что теоретическая кривая правильна), то вычисленное значение энергии активации лежит в пределах экспериментальных данных.

Рассмотрим теперь, как производится такое вычисление энергии активации. Нужно установить, каким образом водородный атом H может быть так близко приведен к моле-

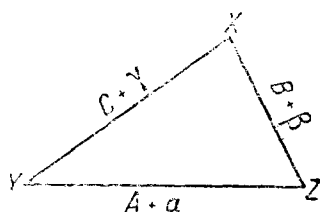


Рис. 1. Три атома и потенциальные энергии, определяющие полные потенциалы.

куле H_2 , чтобы средний из трех атомов, находясь одинаково близко как от одного соседа, так и от другого, был бы в одинаковой мере способен как принять нового партнера, так и оставить старого при себе. Из уравнения (2) и кривой

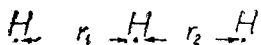


Рис. 2. Положение трех атомов, к которому относится потенциальная поверхность, изображенная на рис. 3.

потенциальной энергии водородной молекулы H_2 можно вычислить потенциальную энергию для любой конфигурации, так что наша проблема несомненно разрешима. Изучение энергии E_3 показывает, что требуется меньше энергии в том случае, если

три атома остаются на прямой линии; следовательно, нам не нужно рассматривать других конфигураций. Если отложить расстояния r_1 и r_2 , проведенные на рис. 2

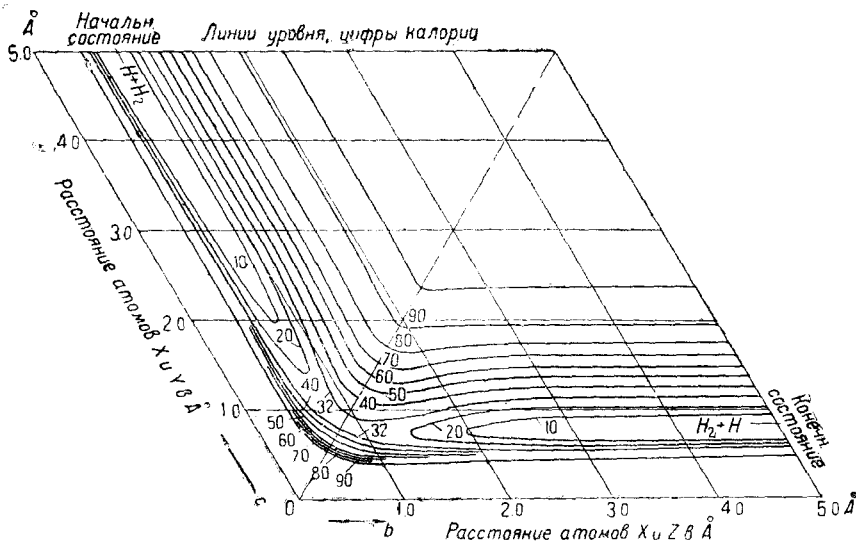


Рис. 3. Кривые равных значений энергии для случая трех атомов, находящихся на одной прямой.

под углом в 120° по отношению друг к другу и нарисовать кривые равных значений энергии E_3 , то получится рис. 3. В работе Эйринга и Полани⁸ было показано, что если дать катиться шару по поверхности, соответствующей рис. 3, то он в точности покажет,

как будут изменяться расстояния r_1 и r_2 в комплексе H_2 . Эта поверхность решает, следовательно, нашу проблему. Поверхность напоминает две длинные долины, простирающиеся в бесконечность параллельно осям. Если идти вдоль каждой из долин к началу координат, то медленно поднимаешься до 13 кэ-кал. Здесь спускаешься в неглубокий бассейн глубиной в 1,6 кэ-кал. Пройдя этот бассейн, достигаешь опять перевала через край бассейна, расположенного симметрично первому, высотой в 13 кэ-кал, а потом медленно опускаешься во вторую долину. Склон долины, обращенный к краю нашей географической карты, круто поднимается в соответствии с тем, что водородные атомы взаимно отталкиваются, если их приблизить друг к другу на расстояние меньшее чем 0,76 Å. Внутренний склон долины поднимается менее круто, переходя в высокую центральную площадку высотой в 101,5 кэ-кал, что соответствует диссоциации комплекса H_3 на три отдельных водородных атома. Уровень моря, т. е. 0 кэ-кал, соответствует наименьшей энергии, доступной для водородной молекулы H_2 , когда третий водородный атом находится бесконечно далеко. Максимальная глубина самого моря достигает 6,1 кэ-кал. Это потенциальная энергия, соответствующая половине кванта колебательной энергии водородной молекулы H_2 , которую она не может отдавать, оставаясь водородной молекулой. Эта энергия, однако, сказывается в уменьшении энергии активации реакции 3. Реакция 3 обозначена на нашей карте ломаной линией со стрелками, проходящей по дну одной долины через бассейн в другую, примыкающую долину, т. е. от больших r_1 к большим r_2 . Энергией активации, конечно, является минимальная энергия, допускающая переход из одной долины в другую. Движение шара, катящегося вдоль долины так, что r_1 при этом увеличивается, а r_2 остается постоянным, изображает изменение энергии при разъединении водородной молекулы H_2 и водородного атома H, если одна относительно другого двигаются поступательно. Периодическое же движение взад и вперед поперек долины соответствует колебанию молекулы H_2 . Значения этих движений станет непосредственно понятным, если

посмотреть по рис. 2, что обозначают соответствующие изменения r_1 и r_2 . Чтобы узнать, соответствует ли энергия активации, требуемая для реакции 3, колебательному или же поступательному движению атомов, кладем шар на перевал между бассейном и долиной и даем ему опуститься в долину. Затем определяем, какая доля кинетической энергии соответствует движению вдоль оси долины и какая доля — движению, перпендикулярному к ней. Этим определяется, как нужно пустить шар в обратном направлении, чтобы он достиг высшей точки перевала без избытка энергии. Для пароводородной реакции может быть использована только поступательная энергия. Это ясно, если вспомнить, что колебательная энергия может поглощаться только порциями приблизительно в 12 кэ-кал, между тем как поверхность показывает, что из 13 кэ-кал, нужных для активации, не более чем одна или две могут быть эффективно использованы в форме колебательной энергии.

Шар, пущенный самым эффективным образом из одной из долин, очень медленно перейдет через первый перевал в средний неглубокий бассейн, где он будет зигзагами двигаться взад и вперед, раньше чем выберется через второй перевал. Во время этого процесса три атома образуют квази-молекулу. Если в то время, как шар находится в бассейне, удар посторонней частицы отнимет его энергию, то он должен остаться в бассейне до тех пор, пока не восстановит этой энергии. Если бы глубина бассейна была 25 кэ-кал вместо 1,6 кэ-кал, то H_3 было бы устойчивым при комнатной температуре, а восстановление энергии, позволяющее шару умчаться, представляло бы мономолекулярный распад.

Поучительно рассмотреть такой простой пример, как H_3 , так как Фольмер⁹ и его сотрудники показали, что распад закиси азота мономолекулярен и обладает особенно малым коэффициентом скорости реакции

$$k = 10^{10} e^{-\frac{E}{RT}}.$$

Обыкновенно коэффициент пропорциональности в этом выражении порядка величины 10^{13} , что, как могли показать, Полани и Вигнер¹⁰ и должно быть в случае молекул

несколько специального рода, состоящих из многих атомов. Полученный ими коэффициент 10^{13} равен наибольшей собственной частоте колебания молекулы. Их метод, основанный на наличии большого числа атомов и большого числа собственных частот колебаний, не дает точных результатов для такой простой молекулы, как N_2O , но как раз для этих простых молекул можно построить поверхности потенциальной энергии и дать шару катиться по ней. Для мономолекулярной реакции энергией активации E уравнения (4) является глубина бассейна (поверхности потенциальной энергии), измеренная от дна до низшей точки края бассейна, через которую шар может выбраться наружу. При этом нужно учесть полуквант колебаний. В самом деле, для того чтобы шар мог выбраться из бассейна, он не только должен иметь энергию E , но и должен колебаться в таком направлении, чтобы пройти через низшую точку или низшие точки края бассейна. Когда он получит энергию E , то он, вообще говоря, не сразу будет колебаться в таком направлении. В зависимости от формы поверхности могут понадобиться одно или несколько колебаний раньше, чем он сможет выбраться. Таким образом легко видеть, что каждая активированная молекула имеет свою индивидуальную участь. Для коэффициента скорости реакции мы должны будем написать выражение, аналогичное такому:

$$k = \frac{\bar{S} e^{-\frac{E}{RT}} \left(\frac{E}{RT} \right)^{1/2 n - 1}}{(1/2 n - 1)!},$$

так как мы полагаем, что энергия распределена между всеми внутренними степенями свободы. $\bar{S}$ обозначает среднее значение обратной величины времени, нужного шару, чтобы выбраться из бассейна после того, как он имел по крайней мере энергию E (равную глубине бассейна), распределенную по ее квадратичным членам. Одно интересное предложение непосредственно следует из картины мономолекулярного распада. Если шар имеет наименьшую энергию E , позволяющую ему выбраться, то он может выбраться только через самые низкие точки края бассейна. При воз-

растании энергии в его распоряжении будет для этого уже большая часть края. Поэтому мы можем высказать следующее предположение: S тем больше, чем больше E превышает минимальную энергию активации, необходимую для распада. Для случая, когда E превышает необходимый минимум на достаточно малую величину, эта зависимость будет, конечно, линейна. Райс и Рамспергер^{11а} и Кассель^{11б} пришли к этому предположению, объясняя наблюдаемые скорости мономолекулярных реакций.

Скорость распада активированных молекул N_2O , составляющая приблизительно $1/1000$ долю обычной скорости, отличается от теоретических результатов Полани и Вигнера больше, чем следовало бы ожидать из механических соображений, так что естественно искать не механических причин. Вигнер¹² указал на то, что если из электронных спинов молекул, являющихся продуктами реакции, не может быть путем алгебраического сложения составлена сумма, получаемая также сложением спинов молекул, входящих в реакцию, то вероятность реакции мала (грубо говоря $1/1000$ нормальной), даже для молекул, обладающих необходимой энергией активации. Нормальная закись азота находится в сингулетном состоянии, т. е. не имеет результирующего спина. Она диамагнитна. Состояние образующегося N_2 несомненно сингулетно, между тем как атом несомненно будет находиться в триплетном состоянии, что дает для продуктов результирующий спин, равный единице. Следовательно, начальный и конечный результирующие спины различны, и мы ожидаем необыкновенно медленной реакции. Такая медленность реакций вследствие изменения полной мультиплетности имеет место также и в следующих случаях, реагенты которых и продукты находятся в нормальном состоянии: $CO + O = CO_2$; $H_2 + O = H_2O$; $H_2 + O_2 = H_2O_2$. Это и является причиной того, что O_2 со своими несоединенными в пары электронами не чаще ведет себя как свободный радикал.

Теория возмущений в том виде, как она обычно формулируется, не учитывает возможность изменения мультиплетности. Если принять во внимание магнитные силы,

то оказывается, что вероятность этого мала, но отлична от нуля. Аналогичные запрещенные переходы в спектрах дают нам возможность оценить эту вероятность изменения мультиплетности¹³.

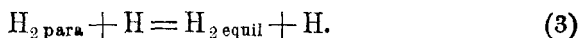
При рассмотрении поверхностей потенциальной энергии полезно употреблять терминологию, принятую уже раньше⁸. Мы будем называть энергией активации β ту энергию, которая получается из уравнения (2); если предположить, что вся энергия связи обменная ($A = B = C = 0$), а также что связь $A + \alpha$ между двумя внешними из трех атомов, расположенных на прямой, равна нулю. Энергия активации β для реакции 3 равна 14,4 ккал. Хорошее согласие энергии активации β с энергией активации, вычисленной из неизмененного уравнения (2) случайно. Увеличение энергии активации β , в том случае, если не пренебрегать α , называется энергией активации α . Энергия активации α иногда мала, но всегда положительна. Кулонова энергия активации есть разница между суммой энергий активации α и β и энергией активации, вычисленной из уравнения (2). Она является следствием кулоновых сил и всегда отрицательна. При вычислении энергии активации мы отсчитываем ее не от низшей части поверхности, а начиная полуквантом выше. Таким образом мы предполагаем, что энергия активации уменьшена на этот полуквант. Вообще говоря, это не совсем верно, так как полуквантами активированного состояния, вообще говоря, нельзя вполне пренебрегать.

Если вычислить энергию активации β для реакции 3 и построить соответствующую поверхность, то в результате получится, что энергия комплекса H_3 на 10 ккал меньше, чем энергия $H_2 + H$, и что для того, чтобы разложить H_3 , потребовалась бы энергия активации 24 ккал, что делало бы это соединение устойчивым при комнатной температуре. Этот результат, конечно, не верен и показывает, что для того, чтобы получить сообразные результаты, нужно пользоваться уравнением (2). Лондон учитывал для данного им примера только энергию активации.

Для случая трех одинаковых атомов галоидов энергия

активации α реакций типа $X_2 + X = X + X_2$ на самом деле мала. Если связь, обусловленная кулоновыми силами уже составляет 10% всей связи, как, например, в случае H_2 , то комплексы типа F_3 , Cl_3 , Br_3 и I_3 более устойчивы при комнатной температуре, чем двухатомная молекула и атом. Роллефсон и Эйринг¹⁴ указали на значение таких комплексов для фотохимических реакций. Предположение, что реакция будет чрезвычайно медленной потому, что в ней участвуют три молекулы, несомненно еще под вопросом, ввиду неупругости многих типов столкновений.

Интересно продолжить рассуждение, примененное Эйрингом и Полани к реакции



Они нашли, что если столкновение трех атомов происходит вдоль одной прямой, то энергия активации равна 13 ккал; для столкновений не по прямой линии энергия активации, разумеется, выше. Но долей столкновений, происходящих вдоль прямой можно пренебречь, так что на самом деле нужно учесть с соответствующим множителем вероятность и столкновения, при котором направление приближающегося атома образует некоторый угол с осью молекулы. Таким образом можно получить не только энергию активации, но и абсолютную скорость реакции 3.

Пельцер и Вигнер¹⁵ нашли таким чисто теоретическим образом скорость реакции, находящуюся в прекрасном согласии с измерениями Фаркаса. Они рассматривают также вероятность того, чтобы при этой реакции участвовали и электронные переходы, и приходят к заключению, что реакция должна происходить адиабатически, как и было предположено раньше. Если, следовательно, изменять метод, примененный к этой реакции, то нужно изменить технику вычисления энергии активации, а не исходную идею, заключающуюся в том, что процесс адиабатический.

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ РЕАКЦИЙ, В КОТОРЫХ ЧЕТЫРЕ
ЭЛЕКТРОНА МЕНЯЮТ ПАРТНЕРОВ

Уравнение потенциальной энергии произвольной конфигурации четырех одновалентных атомов следующее:

$$E_4 = A_1 + A_2 + B_1 + B_2 + C_1 + C_2 + [1/2 \{(\alpha_1 + \alpha_2 - \beta_1 - \beta_2)^2 + (\alpha_1 + \alpha_2 - \gamma_1 - \gamma_2)^2 + (\beta_1 + \beta_2 - \gamma_1 - \gamma_2)^2\}]^{1/2}. \quad (4)$$

Значение этих величин ясно из рис. 4, где связи, которые бы существовали между парами атомов при отсутствии остальных атомов, записаны вдоль соединяющих прямых; такая связь является только функцией расстояния между парой атомов в том случае, если электроны находятся в состояниях S . В случае направленных валентностей собственные функции будут направлены так, чтобы численное значение E_4 было возможно больше. В одной из прежних статей было установлено, что уравнения (2) и (4) могут быть получены при помощи метода Слэтера для сложных атомов. Ценер, Гибсон и автор не опубликовали этих результатов, но читатели мож-

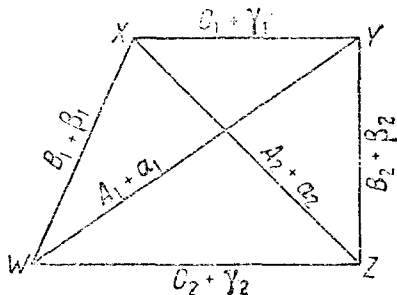


Рис. 4. Четыре атома и потенциальные энергии, определяющие полный потенциал.

но отослать к недавно опубликованной статье Слэтера¹⁶, в которой разработан целый ряд молекулярных проблем и которая содержит и наши два случая, наряду с многими другими интересными результатами, важными для химиков.

Для шести реакций типа



была вычислена энергия активации¹⁷ и сравнена с энергией активации для той же самой суммарной реакции, при которой в промежуточных реакциях участвовали атомы. В согласии с экспериментом было найдено, что реакции между галоидами и водородом будут происходить при участии атомов, кроме случая I_2 , в котором будут участвовать только молекулы. Показано также, что гомогенная реакция перехода параводорода в равновесную смесь определено будет происходить при участии атомов, как показал Фаркас.

СТЕРИЧЕСКОЕ ПРЕПЯТСТВИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ
ДИАМЕТРЫ

При некоторых реакциях, сопровождаемых разрушением двух связей и образованием двух новых (в которых существенно участвуют только четыре электрона), другие атомы принуждены приблизиться друг к другу на расстояния, при которых они взаимно отталкиваются. Это называется стерическим препятствием, и соответствующее этому повышение энергии активации легко вычислить, пользуясь следующим следствием метода Слэтера для молекул. Добавочный потенциал отталкивания является полусуммой обменных энергий между всевозможными парами электронов, в которые входят по электрону из различных молекул (кроме тех четырех, которые непосредственно участвуют в реакции). Обменная энергия оценивается, как и прежде, на основании соответствующих кривых Морза. Наличие кулоновых потенциалов, связанных с этим, всегда уменьшает отталкивание. Включая и эти величины в уравнение (4), можно вычислить энергию активации для реакции, в которой играет роль и стерическое препятствие. При наличии постоянных диполей нужно включить и потенциал, обусловленный ими. Взаимная поляризация молекул, или силы ван-дер-Ваальса, обуславливают еще дальнейший небольшой потенциал, пропорциональный шестой степени расстояния. Лондон¹⁸, а также Слэтер и Кирквуд¹⁹ дали соотношения для вычисления этой величины, так что теперь возможно вычислить в первом приближении энергию активации для реакций, в которых участвуют 3 или 4 электрона, учитывая стерическое препятствие, обусловленное атомами, которые сами не участвуют в реакции. Для такого вычисления необходимы подробные сведения насчет расположения атомов в молекулах, получаемые во многих случаях из анализа при помощи рентгеновых лучей. Кроме того, нужно учесть пространственный эффект, обусловленный постоянными диполями.

Обыкновенные столкновения, разумеется, являются просто частным случаем стерического препятствия, и расстояние,

на которое молекулы при этом приближаются друг к другу, следует вычислять как раз методом, описанным выше. Действительно, Слэтер и Кирквуд¹⁹ вычислили константы уравнения ван-дер-Ваальса для гелия и получили превосходное согласие с опытом. Кирквуд и Кэйс²⁰ исследовали другие физические свойства и получили тоже удовлетворительное согласие с опытом. Процесс столкновения двух молекул H_2 был также вычислен теоретически²¹. Согласие с опытом хорошее. Рис. 5 схематически изображает потенциальную энергию между двумя молекулами на расстоянии, приблизительно равном их кинетическим диаметрам.

Потенциальная энергия, разумеется, зависит не только от расстояния между центрами тяжести обеих молекул, но и от относительной ориентировки их осей. Две соударяющиеся молекулы ведут себя на таких больших расстояниях почти как две сферы. Кривая I для H_2 была вычислена на основании уравнения (4). Если разложить уравнение (4) в ряд бинома для случая конфигураций, для которых α_1 , α_2 , A_1 и A_2 велики, а остальные величины малы, то мы получим:

$$E_4 = Q + \alpha_1 + \alpha_2 - \frac{1}{2}(\beta_1 + \beta_2 + \gamma_1 + \gamma_2). \quad (6)$$

Мы уже установили, каким образом нужно изменить уравнение (6) для случая столкновения более сложных молекул. Во время обыкновенного столкновения $\alpha_1 + \alpha_2$ остается почти постоянным, так же как и потенциалы A_1 и A_2 , входящие в Q , а соответствующие притяжению другие члены возрастают, как показательные функции расстояния, когда обе молекулы приближаются друг к другу, и дают исключительно отталкивание, изображенное кривой I на рис. 5. Каждый член в отдельности вычислен на основании кривых потенциальной энергии для атомных пар. Таким образом,

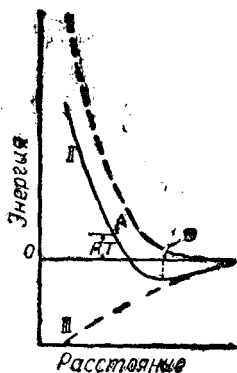


Рис. 5. Кривые потенциала между двумя соударяющимися молекулами.

какими бы сложными соударяющиеся молекулы и ни были, для построения кривой *I* нужно только знать взаимное расположение атомов в отдельных молекулах и кривую потенциальной энергии для пар атомов, в которые входят по атому из различных молекул. Потенциальная энергия будет обыкновенно зависеть как от относительной ориентировки молекул, так и от расстояния между их центрами тяжести. Потенциал отталкивания, существующий между молекулами (без постоянных диполей), происходит всецело от обменных сил, которые давали бы притяжение, если бы электронные спины были антипараллельны. Силы ван-дер-Ваальса, изображенные кривой *III*, можно вычислить на основании соотношений, предложенных Лондоном¹⁸ или Слэтером и Кирквудом¹⁹. Сумма этих двух кривых дает нам кривую *II*, которая изображает действительную потенциальную энергию двух молекул как функцию расстояния между ними (при определенной относительной ориентировке). Интересно посмотреть, сколько сведений дается такой кривой. Мы пока не будем учитывать разницу энергий, с которыми сталкиваются пары молекул при одной и той же температуре. Тогда можно считать, что две молекулы приближаются друг к другу с энергией RT так, что абсцисса в точке *A* равняется их кинетическому диаметру. Убывание диаметра с температурой зависит от наклона кривой в точке *A* и может быть сравнено с постоянной Суэрленда. Абсцисса в точке *B* равна диаметру молекул в жидком состоянии при нуле градусов. Ордината в точке *B* есть теплота сублимации при нуле градусов. При повышении температуры, молекулы жидкости колеблются около минимума. Это уменьшает теплоту сублимации и кроме того обуславливает расширение жидкости. Расширение происходит от того, что кривая не симметрична, так как колеблющиеся молекулы проводят больше времени на менее крутых частях кривой. Таким образом коэффициент расширения измеряет степень несимметричности кривой *II*. Наклон кривой *II* слева от точки *B* определяет сжимаемость. Кривизна в точке минимума определяет частоту колебаний, входящую в выражение удельной теплоты жид-

кости. Таким образом мы имеем еще и эти экспериментальные проверки правильности наших вычислений валентных сил, определяющих энергию активации.

Очевидный способ вычисления потенциала отталкивания для расстояний, встречающихся в кинетической теории, — это метод, опирающийся на тот факт, что некоторая определенная доля потенциала кривой Морза дает обменную связь. Было бы слишком много ожидать, что такой способ вычисления привел к точным результатам, хотя ошибки в результате, вообще говоря, не велики. Потенциальная энергия H_2 по Морзу не так быстро спадает с расстоянием между атомами H , как теоретическая кривая. Характер спадения потенциальной энергии для других двухатомных молекул, вычисленный при помощи собственных функций, полученных Слэтером, указывает на то, что это может быть весьма общее затруднение, связанное с использованием кривыми Морза. Этот недостаток приводит к немного увеличенным энергиям активации и кинетическим диаметрам. Весь вопрос нужно бы было рассмотреть тщательнее.

ОТНОШЕНИЕ ОБМЕННОЙ СВЯЗИ К КУЛОНОВОЙ

В предыдущих вычислениях энергии активации было предположено, что кулонова связь составляет 10% полной связи, как это вычислено для случая H_2 . Розен²² недавно вычислил потенциальную энергию связи для Na_2 при помощи фундаментальных функций, полученных Слэтером. Для теплоты диссоциации, для расстояния между атомами и для частоты колебаний низшего состояния он получает очень хорошее согласие с опытом. Для отношения величины кулоновой связи к полной связи в окрестностях минимума он получает 28,3%. Барлет и Ферри²³ произвели подобное вычисление для Li_2 , которое также в превосходном согласии с опытом. Они получают для отношения величины кулоновой и полной связи — 22%. Это процентное отношение постоянно в пределах 1%, начиная с минимума до расстояний, при которых энергия связи упала на одну пятую своего максимального значения. Это вновь подтверждает

предположение, что отношение кулоновой к обменной связи почти не зависит от расстояния между атомами в области, существенной для вычисления энергий активации. Однако это показывает также, что это отношение весьма зависит от рода молекулы. Поэтому мы должны иметь какой-нибудь признак для того, чтобы знать, в каких случаях можно ожидать, что доля связи, обусловленная кулоновыми силами, будет велика.

Молекулы (независимо от валентности составляющих атомов), образующие в твердом состоянии молекулярные кристаллы, обладают этим свойством потому, что обменные потенциалы сильно превышают кулоновы потенциалы. С другой стороны, факт образования атомных кристаллов из двухвалентных или одновалентных атомов указывает на то, что обменная связь, обусловленная антипараллельными спинами, имеет второстепенное значение сравнительно с кулоновой связью. Это становится понятным, если принять во внимание, что два электрона с антипараллельными моментами вращения отталкивают все остальные, так что только в том случае, если пара более или менее изолирована, общая обменная связь поможет сделать кристалл устойчивым. Так как щелочи образуют атомные кристаллы, то мы ожидаем, что для них кулонова доля связи сравнительно велика. К этому же выводу приводит и рассмотрение энергий активации. Конечно, способ кристаллизации молекул является хорошим показателем того, как они будут себя вести при столкновениях в газовой фазе. В частности по этому можно судить, сколько энергии требуется для того, чтобы заставить молекулу забыть, кто был ее прежний партнер. В недавно опубликованной статье Кремер и Полани²⁴ рассматривают некоторые свойства кристаллов, в том числе их частоту колебания, в связи с величиной обменной связи.

Для случая направленных валентностей соотношения, из которых вычисляется энергия активации, те же самые, как и для s -электронов, с той разницей, что значение каждой связи в отдельности зависит от угла θ между прямой, соединяющей атомы с осями собственных функций.

Связь D между p -электроном и s -электроном зависит от угла θ следующим образом:

$$D = A \cos^2 \theta + kA \sin^2 \theta.$$

Слэтер¹⁶ оценил k для связи ОН и нашел в грубом приближении число 2. Экспериментально k может быть определено из частоты поперечных колебаний, обусловленных направленными валентностями.

Резюме

Резюмируем вкратце общую точку зрения. Большинство проблем, касающихся образования соединений (валентности) и касающихся энергии активации, могут быть решены построением поверхности потенциальной энергии, низкие места которой соответствуют соединениям, устойчивым при обыкновенной температуре, при условии, что барьер, отделяющий один минимум от еще более низкого, выше чем приблизительно 20 ккал. Высота барьера очевидно является энергией активации. Найти, каким образом шар будет катиться по этой поверхности просто задача механики. Сущность теории адиабатических реакций заключается в том, что задания относительного расположения атомов достаточно для того, чтобы определить энергию, так как предполагается, что электроны вследствие их более быстрого движения приспосабливаются к конфигурации минимальной энергии. Тот факт, что иногда испускается свет, показывает, что это не всегда бывает верно. Нужно считать что система, содержащая возбужденные атомы, находится на поверхности более высокой потенциальной энергии. При переходе с более высокой на более низкую поверхность появляется кинетическая энергия, связанная с движением в некотором направлении, которая может быть достаточной для того, чтобы перенести шар (изображающий систему) через барьер потенциальной энергии. Это составляет химическую реакцию.

Такое наглядное отображение соединений и реакций не было бы особенно полезным, если бы мы не были в состоянии построить поверхности потенциальной энергии по край-

ней мере с некоторым приближением. Данные для определения относительных высот минимумов потенциала доставляет нам термодинамика в виде теплот реакции. Положение этих минимумов, выраженное в расстояниях между атомами, мы получаем из рентгеновского анализа и из освещающих этот вопрос рассуждений Паулингга²⁵ и Слэтера²⁶. Из спектроскопических данных для двухатомных молекул мы узнаем энергию связи между атомными парами в функции расстояния, и наконец, из теории возмущений мы можем вычислить энергию сложных конфигураций, выраженную в энергии между атомными парами, так что мы таким образом, получаем возможность исследовать барьеры между минимумами нашей потенциальной поверхности.

Такой метод, кажущийся общим в смысле своих применений, подлежит некоторым ограничениям. Во-первых, мы пользуемся теорией возмущений, ограничиваясь первым приближением, что даст в случае молекулы H_2 энергию связи, составляющую всего три четверти экспериментальной. Впрочем, недавно этот метод был применен к Na_2 и Li_2 и получились результаты, отличающиеся лишь на несколько процентов от экспериментальных значений. Также и результаты, полученные для H_3 и для других случаев, повидимому, поразительно близки к экспериментальным значениям. Во-вторых, нам нужно знать не только кривую потенциала двухатомной молекулы, но, кроме того, мы должны знать, какая доля этого потенциала обуславливается кулоновыми силами. Только в трех случаях это известно из прямого вычисления. Существует много способов оценить эту величину, так что это нельзя считать большим затруднением. В-третьих, применение метода возмущений часто требует большой работы. Если только три или четыре электрона меняют партнеров при реакции, то энергию связи для любой конфигурации атомов легко вычислить вышеописанными методами. Стерическое препятствие, обусловленное тем, что электроны, не участвующие в реакции, вынуждены приблизиться друг к другу, можно также вычислить без серьезных затруднений. Если во время реакции пять или шесть электронов меняют партнеров, то энергию каждой конфигу-

рации можно найти, решая уравнение пятой степени. Кембелл и автор сделали это для некоторых интересных случаев. Вычисление не трудно, но длинно. Если при реакции семь или восемь электронов одновременно меняют партнеров, то для каждой конфигурации нужно решить уравнение четырнадцатой степени. Хотя вполне возможно найти корни такого уравнения, находить их несомненно нецелесообразно. В-четвертых, энергии активации, обусловленные иными источниками, чем валентностью, связанной со спинами, например l -валентностью или тем, что заряженные ионы не в состоянии приблизиться друг к другу, нужно рассмотреть отдельно. В-пятых, кривые Морза нужно рассматривать только как временное средство, и их нужно будет заменить лучшими кривыми потенциальной энергии атомных пар, когда их можно будет вычислить. Несмотря на эти оговорки, мы заранее можем предвидеть, что применение теории возмущений приведет к куда более точному пониманию химических реакций и укажет путь к более совершенной теории. Мысль, что валентные связи, обусловленные наличием спинов, постепенно (адиабатически) переходят в новые связи того же рода, несмотря на то, что система ни в коем случае не имеет достаточно энергии, чтобы прямо разрушить связи, повидимому подтверждена для некоторых уже рассмотренных случаев.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rice, Phys. Rev. 34, 1451, 1929.
2. Zener, Phys. Rev. 36, 51, 1930. Slater. Phys. Rev. 36, 57, 1930.
3. Heitler, and London, Z. Physik, 44, 455, 1927.
4. London, Z. Elektrochem. 35, 552, 1929; Sommerfeld Festschrift, p. 104, S. Hirzel.
5. Morse, Phys. Rev. 34, 57, 1929.
6. Sugura, ZS. physik. Ch. B. 10, 419, 1930.
7. Farkas, ZS. physik. Ch. B. 10, 419, 1930.
8. Eyring und Polanyi, ZS. Physik. Ch. B. 12, 279, 1931.
9. Volmer und Kummerow, ZS. Physik. Ch. B. 9, 141, 1930. Nagasako und Volmer, ZS. Physik. Ch. B. 10, 414, 1930; Volmer; Z. Physik. Ch. B. 13, 299, 1931.
10. Polanyi und Wigher, ZS. Physik. Ch. B. 139, A, Haber Band, p. 439, 1928.

- 11a. Rice and Ramsperger, H. Am. Soc. 49, 1617, 1927.
 - 11b. Kassel, J. Phys. Chem. 32, 225, 1928.
 12. Wigner, Nachr. Ges. Göttingen, p. 375, 1927.
 13. Beutler und Eisenschimmel, ZS. Physik. Chem. 10, 89, 1930.
 - Bates, J. Am. Chem. Soc. 54, 569, 1932.
 14. Rollefson and Eyring, J. Am. Chem. Soc. 54, 170, 1932.
 15. Pelzer and Wigner, ZS. Physik. Ch. B. 15, 1932 (в печати).
 16. Slater, Phys. Rev. 38, 1109, 1931.
 17. Eyring, J. Am. Chem. Soc. 53, 2537, 1931.
 18. London, ZS. Physik. Ch. B. 11, 222, 1930.
 19. Slater and Kirkwood, Phys. Rev. 37, 682, 1931.
 20. Kirkwood and Keyes. Phys. Rev. 37, 832, 1931.
 21. Eyring and Slater, J. Am. Chem. Soc.
 22. Rosen, Phys. Rev, 38, 255, 1931 (в печати).
 23. Bartlet and Furry, Phys. Rev. 37, 1712, 1931.
 24. Cremer und Polanyi, ZS. physik. Chem. (A) Bodenstein Festband, p. 770, 1931.
 25. Pauling, J. Am. Chem. Soc. 53, 1367, 1931; 53, 3225, 1931.
 26. Slater, Phys. Rev. 37, 481, 1931.
-