

В. Д. Курочкін

Частотний коефіцієнт в теорії абсолютних швидкостей реакцій*(Представлено академіком НАН України Ю. В. Найдичем)*

Розглядається питання визначення частотного фактора у відомій формулі Ейрінга-Полані в теорії активованого комплексу. Отримана у напівкласичному наближенні ця формула для переходу частинки через потенційний бар'єр не містить характеристик бар'єра (енергії, протяжності), що суперечить сучасним уявленням. Показано, що послідовне дотримання принципів квантової механіки призводить до знаходження цього коефіцієнта з співвідношення невизначеності Гайзенберга для енергії. Розглядається застосування запропонованої формули на прикладі переходу атомів через потенційний бар'єр при випаровуванні деяких елементів у вакуумі.

Теорію абсолютних швидкостей реакцій або теорію активованого комплексу (ТАК) було розвинуто в 30-х роках минулого століття завдяки науковим публікаціям Ейрінга, Еванса і Полані [1–3]. Докладний огляд стану проблеми можна знайти у роботах [4, 5] і тому ми не будемо зупинятися на варіантах розвитку теорії. Вважається, що ТАК описує кінетику будь-яких процесів, які полягають у перегрупованні частинок, і тому формула Ейрінга (1935) використовувалася для розрахунку швидкостей не лише хімічних реакцій, а й для розрахунків швидкості таких фізико-хімічних процесів, як випаровування, кінетика розтікання краплі тощо [6].

Робота Г. Ейрінга була першою спробою розрахунку абсолютної швидкості реакції з використанням напівкласичного підходу. Частотний фактор у формулі Ейрінга виражається формулою $\nu = kT/h$, з якої видно, що він залежить лише від теплової енергії частинки. Відсутність у формулі енергії бар'єра, що долається, є слабкою стороною ТАК і суперечить сучасним уявленням про поведінку частинки у потенційній ямі.

Існування впродовж понад 70 років формули Ейрінга у первісному вигляді говорить про те, що це питання потребує спеціального розгляду. Для подальшого обговорення необхідно навести висновок вказаної формули, тим більше, що він дуже лаконічний. Згідно з цією теорією, непружний процес (утворення молекули, відрив атома від поверхні при випаровуванні, дифузія атомів у конденсованій фазі) відбувається через певний перехідний стан системи (активованій комплекс). Автори вважали, що перехід через потенційний бар'єр можна вважати як рух частинки зі швидкістю v , що дорівнює її тепловій швидкості $(2kT/\pi m^\ddagger)^{1/2}$ уздовж шляху реакції δ на вершині бар'єра. Оскільки довжина шляху δ невідома, то було запропоновано оригінальний прийом. Вважалось, що частинка має трансляційну ступінь свободи при своєму русі вздовж бар'єра із статистичною сумою $(2\pi m^\ddagger kT)^{1/2} \delta/h$. Тоді підстановка цієї величини у формулу призводить до скорочення невідомої величини δ і для швидкості реакції було отримано таке співвідношення [3]:

$$R = \chi 1/2 C_\delta^\ddagger (v/\delta) = \chi 1/2 C^\ddagger ((2\pi m^\ddagger kT)^{1/2} \delta/h) (2kT/\pi m^\ddagger)^{1/2} / \delta = \chi (kT/h) C^\ddagger, \quad (1)$$

де $\nu = kT/h$ так звана частота переходу частинок через потенційний бар'єр; χ — трансмісійний коефіцієнт $\approx 1/2 - 1$; C_δ^\ddagger — концентрація активованих комплексів на довжині δ ; C^\ddagger — концентрація активованих комплексів на довжині δ у нижньому трансляційному стані; m^\ddagger — маса активованого комплексу; k — константа Больцмана; T — температура.

Використовуючи статистичну термодинаміку, константу k_1 швидкості мономолекулярної реакції у цій теорії зазвичай записують так:

$$k_1 = (kT/h)(Q^\ddagger/Q_i) \exp(-E_a^\ddagger/kT). \quad (2)$$

Тут Q^\ddagger/Q_i відношення статистичних сум системи в перехідному та вихідному станах; E_a^\ddagger — енергія активації.

Для кімнатної температури “час переходу через бар'єр”, що розрахований за формулою Ейрінга, становить $\approx 10^{-13}$ с. Необхідно відзначити, що в енциклопедіях час існування перехідного стану оцінюється коректно (10^{-15} с); це відповідає енергії (~ 4 eВ), знайденої із співвідношення невизначеності. На жаль, у літературі ці оцінки існують незалежно, без відповідного аналізу.

Формально вираз (1) можна отримати й іншим шляхом, не роблячи ніяких припущень щодо ступеня свободи вздовж координати реакції. Якщо припустити, що довжини бар'єра порядку довжини хвилі де Бройля $\delta \approx \lambda = h/p$, де p — імпульс частинки, а її швидкість дорівнює тепловій швидкості $(2kT/\pi m)^{1/2}$, можна отримати таке співвідношення:

$$R = \chi 1/2 C_\delta^\ddagger (v/\delta) = \chi 1/2 C_\delta^\ddagger (vp/h) = \chi 1/2 C_\delta^\ddagger (mv^2/h) = (\chi/\pi)(kT/h) C_\delta^\ddagger. \quad (3)$$

Видно, що це співвідношення з точністю до постійного множника збігається зі співвідношенням (1).

Отже, частота переходу через потенційний бар'єр в теорії Ейрінга не залежить від характеристик бар'єра, фігурує лише енергія теплового руху. Але, як відомо, класична частинка з енергією kT , яка менше енергії потенційного бар'єра, його взагалі не долає. Тому розглядаючи рух частинки і використовуючи такий самий напівкласичний підхід, треба було б враховувати не середню теплову швидкість одновимірного руху, а швидкість “енергійної” частинки, яка власно і долає бар'єр. Ця швидкість визначається її енергією (енергією активації) і дорівнює $(2E_a/m)^{1/2}$. Підставляючи це значення у співвідношення (3), формально маємо такий вираз для константи швидкості мономолекулярної реакції:

$$k_1 = \chi(E_a/h)(Q^\ddagger/Q_i) \exp(-E_a/kT). \quad (4)$$

У такій інтерпретації час, необхідний для подолання бар'єра $\tau = h/E$, дорівнює часу, який необхідний частинці для проходження відстані довжиною порядку довжини хвилі де Бройля при швидкості, яка знаходиться з величини енергії бар'єра. Наведені напівкласичні міркування не слід розглядати як обґрунтування формули (4). Більш строгий розгляд дозволяє показати зв'язок цього коефіцієнта із співвідношенням невизначеності Гайзенберга для енергії.

Процес подолання частинкою потенційного бар'єра є давно розв'язаною задачею у квантовій механіці. Цей розгляд дає значення ймовірностей подолання, відбиття, тунелювання та спектра енергій залежно від співвідношення енергії частинки, висоти бар'єра та його протяжності [7]. Питання часу, впродовж якого цей процес відбувається, вважається зрозумілим і таким, що впливає з принципу невизначеності Гайзенберга для енергії. Оскільки на

даний момент у фізичній хімії та хімічній кінетиці широко використовується згадана формула Ейрінга необхідно більш детально зупинитися на цьому питанні. Існують різні способи виведення співвідношення невизначеності для енергії. Більш загальний спосіб ґрунтується на використанні формалізму квантової механіки із застосуванням правила комутації операторів [7], але для даної задачі більш наочним є прямиий розрахунок. Відомо, що для нестационарного стану, якщо хвильова функція є суперпозицією двох функцій:

$$\Psi(r, t) = \sqrt{1/2}\psi_1(r) \exp(-iE_1t/\hbar) + \sqrt{1/2}\psi_2(r) \exp(-iE_2t/\hbar), \quad (5)$$

можливі вимірювані енергії E_1 й E_2 з імовірностями $1/2$ [8]. Ймовірності середньої енергії та середнього значення її квадрата, які усереднюються за допомогою функції (5) з урахуванням ортогональності та нормування відповідно становлять:

$$\langle E \rangle = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d^3r = \frac{1}{2}E_1 + \frac{1}{2}E_2,$$

$$\langle E^2 \rangle = \int \Psi^* \hat{H}^2 \Psi d^3r = \frac{1}{2}E_1^2 + \frac{1}{2}E_2^2,$$

де \hat{H} — оператор Гамільтона. Звідси невизначеність в енергії опишемо виразом

$$\Delta E = \sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2} = \frac{1}{2}|E_1 - E_2|. \quad (6)$$

Густина ймовірності положення частинки залежить від часу і визначається таким виразом:

$$\Psi^* \Psi = 1/2[|\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 + \psi_1^* \psi_2 \exp(+i(E_1 - E_2)t/\hbar) + \psi_1 \psi_2^* \exp(-i(E_1 - E_2)t/\hbar)].$$

Видно, що її положення осцилює з періодом $\delta t = 2\pi\hbar/|E_1 - E_2|$, звідки безпосередньо слідує відоме співвідношення Гайзенберга для енергії та часу. Як відомо, у нерелятивістській квантовій механіці координата і час входять у рівняння нерівноправно і тому δt інтерпретується не як невизначеність, а як інтервал часу, впродовж якого відбувається перехід.

Виходячи з наведеного, формула для константи швидкості мономолекулярної реакцій повинна записуватися у такому вигляді:

$$k_1 = \chi(\Delta E/\hbar)(Q^\ddagger/Q_i) \exp(-E_a/kT). \quad (7)$$

У хімічній кінетиці ΔE з точністю, достатньою для практичних розрахунків, можна отождивити з енергією активації.

Наведені теоретичні викладки підтверджуються відомими експериментальними фактами. Так, переріз непружних зіткнень має максимальне значення, коли час перебування збуджуючої частинки (наприклад, електрона) на відстані приблизно рівної радіуса атома дорівнює величині, яка знаходиться з співвідношення невизначеності [9]. Це, зокрема, пояснює, чому збудження атомів у плазмі відбувається головним чином електронами. Їх швидкість для лабораторної плазми при енергії порядку одиниць еВ ($1 \text{ eV} \approx 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$), як раз така, що час перебування їх біля атома задовольняє співвідношенню невизначеності при типових значеннях енергії збудження атомів порядку кількох еВ. Для ефективного збудження іонами, маса яких у тисячі разів більше ніж маса електрона, їх енергія повинна складати десятки кілоелектронвольт, що відомо як критерій Мессі: $K_0 \approx \mu v_0^2/2 \approx \mu r_a^2 E_{0j}^2/2h^2$ [9].

Зіткнення з тепловими іонами при тій самій відстані між атомами, як відомо, призводить лише до розширення спектральних ліній внаслідок ефекту Штарка. Іонізація відбувається також ефективно при зіткненнях атомів з іонами у метастабільному збудженому стані (Пенінгівська іонізація). Згідно з формулою (6), при близьких значеннях енергій (майже резонансний процес) перехід можливий і при малих швидкостях частинок, тому що час переходу може бути значним.

Тривале використання формули Ейрінга пояснюється, ймовірно, тим, що Больцманівський множник більш сильно впливає на результати, ніж інші члени, та певним вибором величини енергії активації можна більш-менш адекватно описати процес. Такий підхід є лише певною апроксимацією, яка є дещо більш “фізичною”, ніж апроксимація поліномами, але при цьому розраховані енергії активації не відповідають експериментальним даним щодо енергії хімічного зв’язку, енергії випаровування або дифузії. Похибки розрахунків за формулою Ейрінга будуть також малопомітними при низьких значеннях енергії активації.

Відмінності формул (2) і (7) можна продемонструвати на прикладі процесу подолання атомами потенційного бар’єра при випаровуванні елементів у вакуумі. Ми спеціально обрали цей процес, враховуючи можливість порівняння з великою кількістю надійних довідкових даних, з одного боку, та відносною простотою мономолекулярного переходу — з іншого. Для розрахунків обрані тугоплавкі елементи з високими енергіями випаровування, де ефект, що розглядається, буде ясно виражений. Рішення задачі будемо шукати на основі формули (7) у такому вигляді:

$$J = N_s(E_a/h)Q^\ddagger/Q_c \exp(-E_a/kT), \quad (8)$$

де N_s — поверхнева густина атомів ($1/\text{м}^2$), яка знаходиться з атомного об’єму V_a та числа Авогадро N_a , $N_s = (V_a/N_a)^{-2/3}$. Статистичні суми атомів у конденсованому стані Q_c наведено у довіднику [10], а перехідний стан атомів у першому наближенні можна розглядати як адсорбований двовимірний газ із відповідною трансляційною статистичною сумою: $Q^\ddagger = (2\pi m_a kT) r_a^2 / h^2$. Зв’язок між густиною потоку випаровування й тиском пари дається відомим співвідношенням Кнудсена.

Згідно з положеннями теорії активних зіткнень, енергія активації має бути близькою до енергії хімічного зв’язку, в даному випадку — до енергії випаровування. Теплота випаровування починаючи з енергії сублімації при 0 К лінійно зменшується із зростанням температури. Коефіцієнт обирали таким чином, щоб температура кипіння відповідала відомим літературним даним. Адекватність підходу легко перевірити шляхом порівняння отриманої теплоти випаровування при температурі кипіння з відомими даними. Справедливо також зворотне, якщо підставити в формулу (8) відомі теплоти випаровування, то можна знайти температуру кипіння та порівняти її з табличними даними. Формула (8) дозволяє розрахувати тиск пари в широкому діапазоні температур, що також можна порівняти з відомими значеннями. Результати розрахунків наведено на рис. 1 і в табл. 1.

Ентальпії випаровування при використанні формули (8) достатньо точно узгоджуються з довідковими даними. При використанні формули Ейрінга (2) для компенсації занадто низького частотного коефіцієнта доводиться сильно занижувати енергію випаровування. Підстановка у цю формулу табличних даних за теплою випаровування дає завищені на сотні градусів температури кипіння. Невеликі розходження між отриманими за формулою (8) і літературними даними пояснюється наближеним характером описання статистичних сум атомів у перехідному стані.

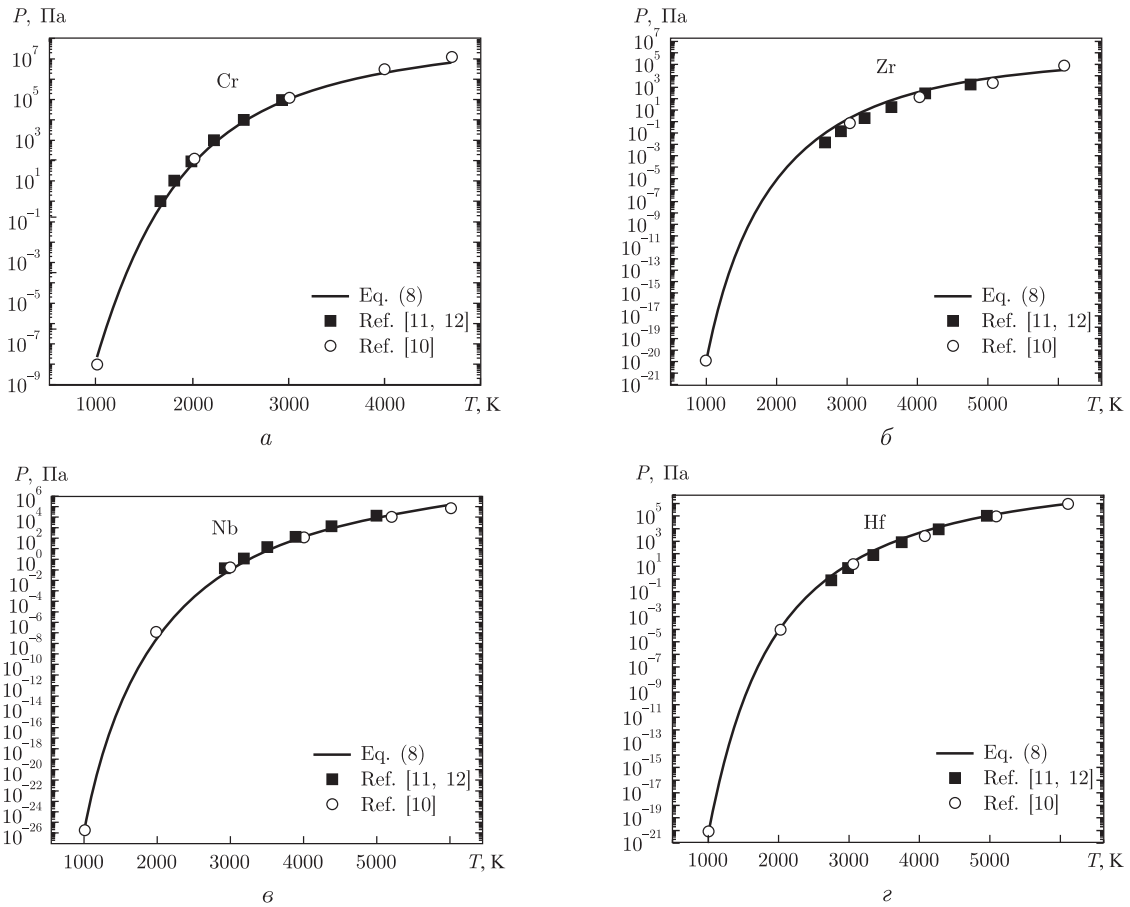


Рис. 1. Тиск насиченої пари деяких елементів, що розрахований за формулою (8), та довідкові дані [10–12]: а... г — відповідно хром, цирконій, ніобій, гафній

Таблиця 1. Розраховані за формулами (8) й (2), а також довідкові дані за температурою кипіння та теплотою випаровування деяких елементів

Елемент	$T_{\text{кип}}$, К [10]	$T_{\text{кип}}$, К (розрахунок за (8))	$H_{\text{субл}}$, кДж/моль [10–12]	$H_{\text{вип}}$, кДж/моль		
				довідкові [10–12]	розрахунок за (8)	розрахунок за (2)
Ti	3560	3568	472	425	424	340
V	3680	3682	515	453	453	378
Cr	2944	2944	397	344	389	230
Zr	4682	4684	605	573	573	430
Nb	5017	5012	733	690	621	535
Mo	4912	4914	659	600	612	483
Hf	4876	4870	640	575	588	483
Ta	5731	5738	782	735	718	555
W	5970	5970	885	800	790	631

Наведений розрахунок слід розглядати як ілюстрацію, яка показує різницю цих двох підходів при описанні кінетики конкретного процесу. Походження та обґрунтування формул (7) й (8) мають більш фундаментальну природу, що повинно проявитися при описанні кінетики інших процесів, пов'язаних з перегрупуванням атомів.

1. *Eyring H.* The Activated Complex in Chemical Reactions // *J. Chem. Phys.* – 1935. – **3**. – P. 107–115.
2. *Evans M. G., Polanyi M.* Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution // *Trans. Faraday Soc.* – 1935. – **31**. – P. 875.
3. *Эйринг Г., Лин С. Г., Лин С. М.* Основы химической кинетики. – Москва: Мир, 1983. – 528 с.
4. *Laidler K. J., King M. C.* The Development of Transition-State Theory // *J. Phys. Chem.* – 1983. – **87**. – P. 2657–2664.
5. *Truhlar D. G., Garrett B. C., Klippenstein S. J.* Current status of transition-state theory // *Ibid.* – 1996. – **100**. – P. 12771–12800.
6. *Blake T. D., Haunes J. M.* Kinetics of liquid-liquid displacement // *J. Coll. and Interface Sci.* – 1969. – **30**, No 3. – P. 421–423.
7. *Матвеев А. Н.* Атомная физика. – Москва: Оникс: Сер. Мир и образование. 2-е изд, 2007. – 432 с.
8. *Phillips A. C.* Introduction to Quantum Mechanics. – Manchester: Wiley, 2003. – 267 p.
9. *Голант В. Е.* Основы физики плазмы / В. Е. Голант, А. П. Жилинский, С. А. Сахаров. – Москва: Атомиздат, 1977. – 383 с.
10. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ:* Справ. в 5 т. / Ред. Л. В. Гурвич, И. В. Вейц, В. А. Медведев. – Москва: Наука, 1978. – 1982.
11. *James A. M., Lord M. P.* Macmillan's Chemical and Physical Data. – London: Macmillan, 1992.
12. *Kaye G. W. C., Laby T. H.* Tables of physical and chemical constants. – 15th ed. – London: Longman, 1993.

*Институт проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН України, Київ*

Надійшло до редакції 19.04.2012

В. Д. Курочкин

Частотный коэффициент в теории абсолютных скоростей реакций

Рассматривается вопрос о частотном коэффициенте в известной формуле Эйринга–Полани в теории активированного комплекса. Полученная в полуклассическом приближении эта формула для перехода частицы через потенциальный барьер не содержит характеристик барьера (энергии, протяженности), что противоречит современным представлениям. Показано, что последовательное применение принципов квантовой механики приводит к определению этого коэффициента из соотношения неопределенностей Гейзенберга для энергии. Рассмотрено применение предложенной формулы на примере перехода атомов через потенциальный барьер при испарении некоторых элементов в вакууме.

V. D. Kurochkin

Frequency factor in the theory of absolute reaction rates

The problem of transition frequency factor in the known formula by Eyring–Polanyi in transition state theory is discussed. This formula for the transition of a particle through a potential barrier was derived using the semiclassical approach and does not include parameters of the barrier (energy, length), which contradicts the modern conceptions. It is shown that the consistent application of the fundamental principles of quantum mechanics leads to the determination of this factor from Heisenberg's uncertainty principle for energy. The use of the proposed formula is discussed by the example of the transition of atoms through a potential barrier at the evaporation of elements in vacuum.