

УДК 541.124/128

# ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ГАЗОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

*В. Н. Кондратьев и Е. Е. Никитин*

## ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение . . . . .	2007
2. Диссоциация . . . . .	2008
3. Рекомбинация . . . . .	2017
4. Обмен . . . . .	2019

## 1. Введение

Константу скорости элементарного химического процесса представляют обычно в виде формулы Аррениуса (1.1):

$$k = A \exp(-E_0/kT) \quad (1.1)$$

( $A$  и  $E_0$  — постоянные величины) или формулой (1.2):

$$k = A_0 T^{1/2} \exp(-E_0/kT), \quad (1.2)$$

вытекающей из кинетической теории в случае, когда источником энергии активации является составляющая кинетической энергии относительного движения взаимодействующих частиц, направленная вдоль линии центров этих частиц<sup>1</sup>. Формула (1.2) может быть получена также в более общем случае при определенном допущении о зависимости сечения реакции от энергии относительного движения<sup>2</sup>. Кассель<sup>3</sup> предложил также эмпирическую формулу вида (1.3):

$$k = CT^m \exp(-E_0/kT) \quad (1.3)$$

( $m > 0$ ), которой дано некоторое теоретическое обоснование.

Константу скорости диссоциации часто представляют также формулой (1.4):

$$k_d = A_0 T^{-n} \exp(-D/kT), \quad (1.4)$$

учитывающей участие внутренних степеней свободы в активации диссоциирующей молекулы<sup>1</sup>.

Константу скорости процесса рекомбинации, который является обратной реакцией процесса диссоциации, чаще всего представляют формулой (1.5):

$$k_r = A_0 T^{-m} \quad (1.5)$$

И если формулы, выражающие константы скорости процессов диссоциации и рекомбинации, в последнее время получили некоторое (хотя далеко еще не полное) теоретическое обоснование (см. ниже), то в этом отношении обменные процессы, представляющие наиболее распространенный тип элементарных химических процессов, остались практически

совершенно неизученными. Между тем даже на основании единственной, пока весьма несовершенной теории переходного состояния, а также на основании квантовой статистики можно внести некоторые существенные коррективы в количественную кинетику обменных процессов.

Основной вопрос, который возникает при теоретическом вычислении константы скорости, заключается в оценке вклада различных степеней свободы в константу скорости реакции и учете нарушения равновесного распределения, вызываемого самой реакцией. Метод переходного состояния обходит обе эти трудности, допуская, что сложный процесс обмена энергии может быть описан движением изображающей точки по некоторой координате реакции  $q_r$ , выбор которой не является строго однозначным, и полностью пренебрегая нарушением равновесного распределения по состояниям реагирующих партнеров. Корректный учет указанных выше двух факторов может быть выполнен до некоторой степени независимо. На первой стадии рассчитывается сечение реакции  $\sigma_r$  как функция динамических параметров партнеров по столкновению — начальных колебательных  $n_i$  и вращательных  $j$  состояний, а также относительной скорости  $v$  сталкивающихся молекул. На второй стадии путем усреднения величины  $\sigma_r$  по всем  $n, j, v$  начальным состояниям  $n, j, v$  вычисляется скорость реакции  $R$  согласно выражению (1.6):

$$R = \int \sigma_r(n, j, v) v f(n, j, v) d\Gamma \quad (1.6)$$

Здесь  $f(n, j, v)$  — функция распределения (в общем случае неравновесная) сталкивающихся молекул, нормированная на полное число реагирующих молекул. Если из  $f$  в виде сомножителей выделяются концентрации исходных молекул, то скорость реакции  $R$  можно представить в виде (1.7):

$$R = k(C_A)^\alpha (C_B)^\beta \quad (1.7)$$

где  $k$  уже имеет смысл константы скорости реакции порядка  $\alpha$  по отношению к реагенту А, порядка  $\beta$  по отношению к реагенту В и т. д. Вычисление функции  $f$  в выражении (1.6) сводится к статистической задаче, решение которой может быть найдено на основании исследования системы уравнений, описывающих одновременно релаксацию (т. е. переходы между различными энергетическими состояниями реагирующих молекул) и собственно химическую реакцию (т. е. перегруппировку атомов при столкновении молекул).

Оба этих фактора (вклад различных степеней свободы и нарушение равновесного распределения) влияют на температурную зависимость константы скорости, причем для понимания механизма элементарного процесса важно в явном виде выделить динамические и статистические вклады в предэкспоненциальные множители констант скоростей распада. Ниже с этой точки зрения мы кратко обсудим температурную зависимость констант скорости реакций диссоциации, рекомбинации и обмена в газовой фазе.

## 2. Диссоциация

Известно, что термическая диссоциация молекул кинетически характеризуется законом первого порядка при высоких давлениях и законом второго порядка — при низких<sup>4</sup>. Между этими предельными случаями имеется переходная область давлений, в которой порядок реакции меняется от второго до первого. Зависимость константы скорости диссоциации от давления обязана, в конечном счете, нарушению равновесного

распределения по внутренним степеням реагирующей молекулы. Поскольку степень нарушения равновесного распределения по внутренним степеням реагирующей молекулы различна при разных давлениях, целесообразно обсудить отдельно возможные предельные случаи реакции (2.1):



*Реакции первого порядка.* Из физических соображений ясно, что при высоких давлениях, когда скорость межмолекулярного обмена энергии превышает скорость внутримолекулярного обмена, нарушение равновесного распределения минимально\*. Поэтому следует полагать, что применение метода переходного состояния должно привести в этом случае к удовлетворительному приближению для константы скорости реакции  $k$ . Общее выражение для величины  $k$  в рамках этого приближения таково<sup>6</sup>:

$$(k_d)_\infty = g^+ \chi \frac{kT}{2\pi\hbar} \frac{F_{AB}^+}{F_{AB}} \exp(-E_0/kT) \quad (2.2)$$

где  $F_{AB}$  и  $F_{AB}^+$  — сумма состояний устойчивой и активированной молекулы,  $g^+$  — число независимых каналов распада и  $\chi$  — коэффициент прохождения. Множитель  $F_{AB}^+$  может считаться известным, если задана конфигурация активированной молекулы, или, что то же самое, критическая поверхность  $S^+$  в фазовом пространстве  $(A+B)$ , пересечение которой изображающей точкой отождествляется с завершением элементарного химического акта. Если молекула моделируется системой гармонических осцилляторов и коэффициент прохождения близок к 1, то из (2.2) следует, что при высоких температурах ( $kT \gg \hbar\omega_i$ ) предэкспоненциальный фактор оказывается порядка частоты молекулярных колебаний. Более того, основываясь на теории малых колебаний, можно пока-

зать, что множитель  $\frac{kT}{2\pi\hbar} \frac{F_{AB}^+}{F_{AB}}$  в соотношении (2.2) всегда заключен

между наименьшей и наибольшей частотой активной молекулы. Тем не менее, общая трактовка в принципе не ограничивает сверху величину предэкспоненциального фактора. Поскольку, однако, частотный фактор большинства экспериментально изученных мономолекулярных реакций действительно оказывается порядка частоты колебаний, реакции с предэкспоненциальным фактором, превышающим величину  $10^{14}$  сек<sup>-1</sup>, часто рассматриваются в литературе как реакции с аномально большим предэкспоненциальным фактором. Можно утверждать, что высокие предэкспоненциальные факторы связаны с проявлением большой ангармоничности во внутримолекулярных колебаниях. Ангармоничность приводит к разрыхлению внутримолекулярных связей и образованию слабо связанной активированной молекулы. Часто об этом эффекте говорят

\* Везде в дальнейшем относительно механизма внутримолекулярного перераспределения энергии в активной молекуле предполагается применимость статистического приближения. В соответствии с существующими представлениями статистической теории<sup>4,5</sup> мономолекулярных реакций, все степени свободы активной и активированной молекулы делятся на неактивные, адиабатические и активные. Первые вообще не принимают участия в перераспределении энергии, и поэтому они фактически не входят в выражение для константы скорости. Относительно вторых предполагается, что за время между столкновениями квантовые числа, характеризующие состояние этих степеней свободы, не меняются, хотя при переходе от активной к активированной молекуле допускается изменение этих степеней свободы, в частности переход от колебаний к вращениям<sup>6</sup>.

как о большом энтропийном вкладе активированной молекулы в сумму состояний  $F^+$ .

Наиболее простое и с количественной точки зрения наиболее важное проявление ангармоничности при диссоциации проявляется в превращении некоторых типов колебаний активной молекулы в свободное вращение активированной молекулы.

Оценим по порядку величины вклад, который вносит превращение одной колебательной степени свободы молекулы АВ во вращательную степень свободы активированной молекулы. Для классических условий при  $kT \ll \hbar\omega$ , имеем

$$F_{\text{кол}} = kT/\hbar\omega, \quad F_{\text{вращ}} = (2IkT)^{1/2}/2\pi\hbar \quad (2.3)$$

Оценивая частоту на основании потенциала Морзе, получим

$$\frac{F_{\text{вращ}}}{F_{\text{кол}}} \sim (D/kT)^{1/2}, \quad \text{где } D — \text{энергия химической связи.}$$

В качестве примера, для которого частотный фактор оказывается аномально большим, укажем на термический распад этана на два радикала  $\text{CH}_3$ . Расчет, выполненный Сетсером и Рабиновичем<sup>7</sup>, моделирует молекулу  $\text{C}_2\text{H}_6$  в активированном состоянии системой 12 осцилляторов (2 не взаимодействующих радикала  $\text{CH}_3$ ) и 5 активных ротаторов (свободное внутреннее вращение группы  $\text{CH}_3$  вокруг связи С—С и 4 степени свободы, отвечающие поворотам плоскости атомов  $\text{H}_3$  каждой группы  $\text{CH}_3$ ). Координатой реакции является связь С—С. Расчет дает для предэкспоненциального фактора величину  $10^{17} \text{ сек}^{-1}$  при  $600^\circ$ . Эта величина согласуется с тем значением, которое можно вычислить из экспериментальной величины константы бимолекулярной рекомбинации с помощью связи между константами диссоциации и рекомбинации через константу равновесия.

Формула (2.2) для константы скорости  $k_\infty$  является точной, если под величиной  $F_{\text{АВ}}^+$  понимать полную сумму состояний активированной молекулы. Вся трудность расчета константы переносится в такой постановке вопроса на правильное определение критической поверхности. Эта задача является в общем случае чрезвычайно сложной. Поэтому во всех случаях, когда критическая поверхность определяется на основании простых качественных соображений, в уравнение (2.2) вводится множитель  $\chi$ , учитывающий многократное прохождение изображающей точки через критическую поверхность. Точный расчет величины  $\chi$  фактически эквивалентен решению задачи многих частиц. Попытка найти это решение означала бы отказ от упрощающих предположений относительно возможности введения координаты реакции. Поскольку, однако, предполагается, что таковую можно ввести, мы приведем выражение для  $\chi$  и обсудим температурную зависимость коэффициента прохождения для одномерной модели.

Для адиабатических реакций в предположении малого вклада туннельного эффекта можно положить  $\chi=1$ . Для неадиабатических реакций, идущих с изменением электронного состояния, вполне возможна ситуация, когда  $\chi \ll 1$ . В этом случае оценка  $\chi$  на основании формулы Ландау — Зинера<sup>8</sup> приводит к выражению (2.3):

$$\chi = 2\pi W^2/\Delta F \hbar (kT/2\pi\mu)^{1/2} \quad (2.3)$$

где  $\mu$  — эффективная масса, отвечающая движению по координате реакции,  $\Delta F$  определяется через разность производных от пересекающихся

термов  $U_1$  и  $U_2$  соотношением  $\Delta F = |dU_1/dq_1 - dU_2/dq_2|$ ;  $W$  — матричный элемент, связывающий рассматриваемые электронные термы. Если эта связь обязана спин-орбитальному взаимодействию, то  $W$  не зависит от  $T$ , и уравнение (2.3) приводит к соотношению (2.4):

$$\chi(T) \sim T^{-1/2} \quad (2.4)$$

Если неадиабатическая связь обязана кориолисовым силам, действующим на электроны, то  $W$  пропорционально скорости вращения молекулы, так что  $W^2 \sim T$ . Тогда из (2.3) следует (2.5):

$$\chi(T) \sim T^{1/2} \quad (2.5)$$

Туннельные поправки, изменяющие значение  $\chi$  при нарушении условия квазиклассичности движения изображающей точки вблизи критической поверхности, имеют разный вид для адиабатических и неадиабатических реакций. Для первых туннельная поправка обязана проникновению частицы под потенциальным барьером приблизительно параболической формы (по крайней мере вблизи вершины), и  $\chi$  может быть аппроксимировано<sup>9</sup> выражением (2.6)

$$\chi(T) \approx (\hbar\omega^*/2kT) \sin(\hbar\omega^*/2kT) \quad (2.6)$$

где  $\omega^*$  обозначает частоту колебаний вблизи минимума «перевернутого» потенциального горба.

Во втором случае происходит туннельное проникновение ниже точки квазипересечения термов, и форма барьера ближе к треугольной, чем к параболической. При этих условиях  $\chi$  записывается<sup>10</sup> в виде произведения надбарьерного коэффициента прохождения (2.3) и экспоненциальной туннельной поправки:

$$\chi(T) = \frac{2\pi W^2}{\Delta F \hbar (kT/2\pi\mu)^{1/2}} \exp \left[ \frac{1}{12} (\epsilon/kT)^3 \right], \quad \epsilon = \left[ \hbar \frac{\partial U_1}{\partial q_1} \frac{\partial U_2}{\partial q_2} / \sqrt{2\mu \Delta F} \right]^{2/3} \quad (2.7)$$

Видно, что при учете туннельного прохождения возможна ситуация, когда  $\chi > 1$ . Это означает, что в этом случае эффективная энергия активации понижается по сравнению с энергией  $E_0$  потенциального барьера. Поправка на понижение сложным образом зависит от температуры, и поэтому она отнесена к предэкспоненциальному множителю.

Вычисляя статистические суммы в (2.2), получим следующие формулы для температурной зависимости предэкспонента, моделируя распадающуюся молекулу системой  $s$  осцилляторов и  $r$  ротаторов, а активированную молекулу — системой  $s^+$  осцилляторов и  $r^+$  ротаторов:

$$A(T) \sim \chi(T) T^{(r^+ - r)^{-2} + 1}, \quad \hbar\omega_i, \quad \hbar\omega_i^+ \gg kT \quad (2.8)$$

$$A(T) \sim \chi(T) T^{(r - r^+)^{-2}}, \quad \hbar\omega_i, \quad \hbar\omega_i^+ \ll kT \quad (2.9)$$

причем обычно  $r^+ > r$ . Таким образом, если отвлечься от коэффициента прохождения  $\chi$ , то величина  $A$  характеризуется положительной температурной зависимостью при низких температурах, и отрицательной (или нулевой при  $r^+ = r$ ) — при высоких температурах.

*Реакции второго порядка.* В области низких давлений нарушение бoльцмановского распределения по внутренним степеням свободы распадающейся молекулы существенно влияет на скорость распада. Поэтому метод переходного состояния не может быть использован для расчета константы скорости реакции  $k$ . В связи с этим температурная зависимость  $A(T)$  может быть рассчитана только в том случае, если известен

детальный механизм возбуждения молекул АВ до порога диссоциации, поскольку в области малых давлений скорость распада определяется скоростью колебательной релаксации возбужденных колебательных состояний. Поскольку в настоящее время мы не располагаем достаточными сведениями относительно вероятности обмена энергии при столкновениях колебательно-возбужденных молекул, целесообразно рассмотреть два предельных случая активации, допускающих вычисление  $k_d$  в замкнутом виде и позволяющих получить некоторые выводы о температурной зависимости  $A$ .

Эти предельные случаи известны в литературе как механизм сильных столкновений и механизм ступенчатого возбуждения<sup>5</sup>. В рамках первого механизма предполагается, что в области низких давлений распадаются молекулы АВ с энергией  $E_{\text{кол.}} > D$  (активные молекулы АВ\*), причем скорость дезактивации активных молекул не зависит от их состояния и определяется эффективным числом столкновений между АВ\* и М в единицу времени. В этом случае принцип детального равновесия требует, чтобы скорость распада, совпадающая со скоростью возбуждения до энергетических состояний  $E_{\text{кол.}} > D$ , была равной (2.10):

$$k_d = Z \int_D^{\infty} \rho(E) \exp(-E/kT) dE / F_{AB} \quad (2.10)$$

В случае этого механизма возбуждения распад вызывает нарушение равновесного распределения только над порогом. При  $E_{\text{кол.}} < D$  колебательная функция распределения остается равновесной.

При механизме ступенчатого возбуждения предполагается, что при каждом столкновении АВ и М передается энергия, малая по сравнению с энергией диссоциации  $D$ . Поэтому при низких давлениях реагируют молекулы, которые подходят к энергетическому порогу снизу, а концентрация активных молекул считается пренебрежимо малой.

Если возбуждение молекул АВ проходит в результате одноступенчатых колебательных переходов  $n \rightarrow n+1$ , то выражение для  $k_d$  имеет вид (2.11)

$$k_d = Z_0 \left[ \sum_{n=0}^N \exp[E_n/kT] / P_{n,n-1} \right]^{-1} / F_{AB} \quad (2.11)$$

Здесь  $N$  — номер уровня, отвечающего границе диссоциации, и  $P_{n,n-1}$  — вероятности переходов, отнесенные к одному газо-кинетическому столкновению. Для сравнения (2.10) и (2.11) это соотношение удобно преобразовать к другому виду, допускающему обобщение на многоквантовые переходы и содержащему в качестве параметра средний квадрат энергии  $\langle \Delta E^2 \rangle$ , переданной при одном столкновении. По определению имеем

$$\langle \Delta E^2 \rangle = (\Delta E_{n-1,n})^2 P_{n-1,n} + (\Delta E_{n,n+1})^2 P_{n,n+1} \quad (2.12)$$

Если предположить, что энергия перехода  $\Delta E_{n,n-1}$  слабо зависит от  $n$ , то (2.12) можно переписать в виде (2.13):

$$\langle \Delta E^2 \rangle = 2 (\Delta E_{n,n-1}^2) P_n \quad (2.13)$$

где введено обозначение  $P_n \approx P_{n,n-1} \approx P_{n,n+1}$ . Подставляя  $P_n$  из (2.12) в (2.11) и заменяя сумму интегралом (что справедливо при  $\langle \Delta E^2 \rangle^{1/2} \ll kT$ ) найдем:

$$k_d = Z_0 \left[ \int_0^D \exp(E/kT) \frac{2dE}{\rho(E) \langle \Delta E^2(E) \rangle} \right]^{-1} / F_{AB} \quad (2.14)$$

Здесь учтено, что плотность уровней  $\rho(E)$  связана с  $\Delta E$  соотношением  $\rho(E) \sim (\Delta E)^{-1}$ . Величина  $\langle \Delta E^2 \rangle$  в (2.14) совпадает с коэффициентом диффузии изображающей точки по энергетическим уровням. Поэтому можно полагать, что равенство (2.14) остается справедливым и для многоквантовых переходов, если только процесс возбуждения можно описать уравнением Фоккера — Планка в пространстве энергий. Следуя Питаевскому<sup>11</sup>, в этом можно убедиться непосредственным интегрированием уравнения, приведенного, например, в<sup>5</sup>.

Условие применимости диффузионного уравнения, уже использованное выше, выражается неравенством:  $\langle \Delta E^2 \rangle \ll (kT)^2$ .

Сравнивая (2.14) с (2.10), видим, что при ступенчатом механизме диссоциации в скорость распада вносят свой вклад только молекулы, находящиеся ниже границы диссоциации, при  $E_{\text{кол}} < D$ . Это соответствует тому, что распад приводит к нулевой заселенности состояний активной молекулы и к нарушению равновесного распределения ниже порога<sup>5</sup>  $F$ . Действительный механизм активации является промежуточным между двумя рассмотренными, и в общем случае на скорость распада будет влиять распределение молекул как выше, так и ниже порога.

Выделяя из (2.10) и (2.14) экспоненциальный множитель, получаем следующие соотношения для предэкспонента:

$$A_1 = Z_0 \int_0^\infty \rho(D + \varepsilon) \exp(-\varepsilon/kT) d\varepsilon / F_{AB} \quad (2.15)$$

$$A_2 = Z_0 \left[ \int_{-\infty}^0 \exp(\varepsilon/kT) \frac{2d\varepsilon}{\rho(D + \varepsilon) \langle \Delta E^2(D + \varepsilon) \rangle} \right]^{-1} / F_{AB} \quad (2.16)$$

причем уравнение (2.15) справедливо для механизма сильных столкновений, а (2.16) — для механизма ступенчатого возбуждения. В этих соотношениях значение  $\varepsilon$  отсчитывается от границы диссоциации; в (2.16) принято, что величина ниже предела в интеграле (2.14) несущественна.

Далее обсудим температурную зависимость предэкспонента  $A$  для распада многоатомных молекул. Вычисление особенно упрощается в тех случаях, когда молекула с удовлетворительной точностью может быть моделирована системой  $s$  гармонических осцилляторов и  $r$  ротаторов. В полуклассическом приближении имеем

$$\rho(E) = \frac{F_{\text{вр}}}{(kT)^{r/2}} \frac{(E + E_z)^{s+r/2-1}}{\Gamma(s+r/2) \Pi \hbar \omega_i} \quad (2.17)$$

где энергия нулевых колебаний  $E_z$  выражается через частоты колебаний  $\omega_i$  молекулы АВ соотношением (2.18):

$$E_z = \frac{1}{2} \sum_i \hbar \omega_i \quad (2.18)$$

а  $F_{\text{вр}}$  обозначают вращательные статистические суммы. Подставляя (2.17) в (2.15) и вынося  $\rho(D + \varepsilon)$  из-под интеграла в точке  $\varepsilon = 0$ , найдем (2.19):

$$A_1 = \frac{Zg_{\text{эл.}}}{(s+r/2-1)!} \frac{(D + E_z)^{s+r/2-1} kT^{1-r/2}}{\prod_{i=1}^s \hbar \omega_i} \prod_i [1 - \exp(-\hbar \omega_i/kT)] \quad (2.19)$$

В этом выражении выделен множитель  $g_{эл.}$ , учитывающий вклад в скорость распада электронно-возбужденных состояний, лежащих ниже границы диссоциации. Формула (2.19) справедлива при следующих ограничениях, оправдывающих использование (2.17) и применение приближенного интегрирования в уравнении (2.14):

$$D \gg s kT \quad (2.20a)$$

$$D > \sqrt{s} E_z \quad (2.20b)$$

Формальный переход в уравнение (2.19) к пределу  $s \rightarrow 1$  приводит при условии  $\hbar\omega/kT \ll 1$  к известной формуле простейшей теории столкновений (при  $g_{эл.} = 1$ ), которая не учитывает нарушения равновесного распределения, вызванного распадом.

В классическом пределе уравнение (2.19) приводит к выражению (2.21)

$$A_1 \rightarrow Z_0 g_{эл.} \left( \frac{D + E_z}{kT} \right)^{s+r/2-1} / \left( s - 1 + \frac{r}{2} \right)! \quad (2.21)$$

Далее проанализируем формулу (2.16). Для всех реальных систем функции  $\langle \Delta E^2 \rangle$  и  $\rho(E)$  меняются при  $E/kT \gg 1$  медленнее экспоненты. Поэтому для определения зависимости величины  $A$  от температуры можно вынести эти функции из-под интеграла в точке  $E = E_0$ , т. е. отнести переданную энергию и плотность уровней к состояниям, которые находятся ниже границы диссоциации на величину  $kT$ . Таким путем получаем уравнение (2.23):

$$A_2 = Z_0 g_{эл.} \frac{\langle \Delta E^2 \rangle}{(kT)^2} \rho(E_0 - kT) \delta E \prod_{i=1}^s [1 - \exp(-\hbar\omega_i/kT)]. \quad (2.23)$$

В этом выражении интервал энергии  $\delta E$ , характеризующий ширину области существенного нарушения равновесного распределения, может быть определен только при конкретном вычислении интеграла (2.16). В применении к осцилляторной модели многоатомной молекулы выражение (2.23) можно переписать в виде (2.24):

$$A_2 = Z_0 g_{эл.} \frac{1}{2} \frac{\langle \Delta E^2 \rangle}{kT} \frac{(E_0 + E_r)^{s-1}}{\prod_{i=1}^s (\hbar\omega_i)} \prod_{i=1}^s [1 - \exp(-\hbar\omega_i/kT)] \quad (2.24)$$

В классическом пределе ( $\hbar\omega_i \ll kT$ ) выражение (2.23) принимает вид (2.25):

$$A_2 = Z_0 g_{эл.} \frac{1}{2} \frac{\langle \Delta E^2 \rangle}{(kT)^2} \left( \frac{E_0 + E_r}{kT} \right)^{s-1} / (s-1)! \quad (2.25)$$

В отличие от формулы (2.21) здесь вводится дополнительный множитель  $\frac{1}{2} \langle \Delta E^2 \rangle / (kT)^2$ , который в границах применимости диффузионной теории должен быть значительно меньше единицы. Если, однако, положить  $\langle \Delta E^2 \rangle \sim (kT)^2$ , то (2.25) формально переходит в (2.21). Температурная зависимость, которая вносится этим множителем, в общем случае не может быть установлена. Некоторые выводы можно получить только в том случае, если ангармоничность колебаний велика, когда при столкновениях с большой вероятностью происходят комбинационные переходы, при которых одновременно возбуждаются и дезактиви-



руются различные нормальные колебания. На величину переданной энергии здесь не наложено никаких условий. Единственный критерий, который здесь, вероятно, может быть применен для оценки величины  $\langle \Delta E^2 \rangle$ , сводится к критерию Месси: с большей вероятностью передается энергия  $\Delta E^*$ , удовлетворяющая условию

$$\Delta E^* / \hbar \alpha \bar{v} \sim 1 \quad (2.26)$$

Здесь  $\bar{v}$  — средняя скорость сталкивающихся молекул и  $\alpha^{-1}$  — радиус действия межмолекулярного потенциала. На основании соотношения (2.26) находим (2.27):

$$\langle \Delta E^2 \rangle / (kT)^2 \sim \frac{1}{T} \quad (2.27)$$

полагая при этом  $(\Delta E^*)^2 \sim \langle \Delta E^2 \rangle$  в соответствии с оценкой (2.27). Ступенчатый механизм возбуждения приводит к появлению дополнительного множителя  $T^{-1}$  по сравнению с механизмом сильных столкновений.

В применении к двухатомным молекулам эти общие рассуждения требуют некоторого уточнения. Вообще говоря, заранее нельзя сказать, какой из механизмов активации осуществляется при диссоциации двухатомных молекул. Лишь в простейшем случае реакции диссоциации в атмосфере инертного газа — можно утверждать, что происходит ступенчатое возбуждение (см. ниже). Неравновесная функция распределения по колебательным состояниям при распаде двухатомных молекул равна нулю при  $E_{\text{кол.}} > D$  для любого механизма активации. Ниже порога диссоциации функция распределения близка к равновесной для сильных столкновений, и существенно отличается от равновесной (приближаясь к ней по мере удаления от порога) для ступенчатого возбуждения.

Для двухатомных молекул выражение (2.23) должно быть несколько изменено. Это связано с тем, что вращение молекулы существенно искажает потенциальную кривую, изменяя эффективную энергию диссоциации. Поэтому, строго говоря, распад двухатомной молекулы не может быть описан диффузией только в пространстве полной энергии (следует учитывать также диффузию по угловому моменту). В этом случае учет вращательной статистической суммы  $F_{\text{AB}}^{\text{вращ.}}$  приводит к появлению в выражении (2.23) множителя  $g_{\text{вращ.}}$ , весьма слабо зависящего от температуры ( $g_{\text{вращ.}} \sim T^{-\frac{1}{2}} - T^{-\frac{1}{3}}$ ). Если приведенная масса А и В меньше или порядка приведенной массы АВ и М, то вплоть до границы диссоциации происходят одноквантовые переходы. В этом случае положим  $\langle \Delta E^2 \rangle \sim (\Delta E^*)^2$ ,  $\rho(E_0 - kT) \sim 1/\Delta E^*$ . На основании последних соотношений справедливо выражение (2.28):

$$A_2 \approx Z g_{\text{эл.}} g_{\text{вращ.}} \frac{\Delta E^*}{kT} [1 - \exp(-\hbar \omega / kT)] \quad (2.28)$$

В противоположном случае, когда происходит диссоциация тяжелого двухатомного газа в атмосфере легкого, средняя переданная энергия  $\langle \Delta E^2 \rangle$  может быть определена в импульсном приближении, при учете парных столкновений А—М и В—М. В этом приближении справедливо соотношение (2.29):

$$\langle \Delta E^2 \rangle \sim \frac{\mu_{\text{AB-M}}}{\mu_{\text{AB}}} E_{\text{кин.}}^{\text{AB}} kT \quad (2.29)$$

где  $E_{\text{кин.}}^{\text{AB}}$  — средняя кинетическая энергия ядер молекул АВ. Подробное исследование<sup>12,13</sup> показывает, что произведение  $\rho(E) E_{\text{кин.}}^{\text{AB}}$  вблизи границы диссо-

циации, входящее в общее выражение (2.23) для константы скорости, сравнительно нечувствительно к модели распадающейся молекулы. В частности, для обрезанного гармонического осциллятора и осциллятора Морзе получаются одинаковые температурные зависимости  $A_2$ :

$$A_2^{\text{гарм.}} \sim A_2^{\text{Морзе}} \sim Z g_{\text{эл. г. вращ.}} [1 - \exp(-\hbar\omega/kT)]. \quad (2.30)$$

Формулы (2.18) и (2.30) получены для различных предельных предположений относительно величины основного параметра, определяющего эффективность обмена энергии, — отношения времени столкновения  $\tau \approx 1/\omega$  к периоду колебания ядер  $1/\omega$ . Поэтому можно полагать, что во всех промежуточных случаях температурная зависимость предэкспонента  $A$  для диссоциации двухатомных молекул примет вид (2.31):

$$A \sim T^{1/2} [1 - \exp(-\hbar\omega/kT)] g_{\text{вращ.}}(T) \quad (2.31)$$

Эксперименты, выполненные в ударных трубах при высоких температурах ( $\hbar\omega/kT \ll 1$ ), приводят для диссоциации двухатомных молекул в атмосфере инертных газов к зависимости типа (2.31). Если же диссоциация протекает в атмосфере двухатомного газа или же в атмосфере одноатомного газа того же самого элемента (например, диссоциация  $O_2$  при столкновениях  $O_2-O_2$  и  $O_2-O$ ), то экспериментальная величина множителя  $A$  обычно характеризуется более сильной отрицательной температурной зависимостью, чем это предсказывает приведенная выше теория. Для теоретического объяснения этого факта необходимо учитывать обмен энергией между колебательными, вращательными и поступательными степенями свободы партнеров, а также следует провести оценку возможных неадиабатических эффектов. К сожалению, в настоящее время достаточно надежные расчеты подобных процессов в литературе отсутствуют.

*Промежуточная область давлений.* В области перехода от реакций первого порядка к реакциям второго порядка наблюдаемая скорость распада определяется конкуренцией межмолекулярного и внутримолекулярного обмена энергией. Поэтому, кроме предположений о механизме активации и дезактивации, рассмотренных выше; в теории должны быть введены предположения относительно кинетики перераспределения энергии внутри молекулы. Эта кинетика характеризуется функцией распределения  $h(\tau)$  активных молекул по временам жизни  $\tau$ . Сведения, которыми мы располагаем относительно функции  $h(\tau)$ , основаны, главным образом, на теоретическом исследовании модельных систем и не позволяют еще однозначно связать эту функцию распределения с динамическими характеристиками реальных молекул<sup>14</sup>. Поэтому при расчете значений константы  $k$  в области промежуточных давлений исходят обычно из предположения о мгновенном статистическом перераспределении энергии внутри молекул\*. Это эквивалентно предположению об экспоненциальной форме функции  $h(\tau)$ :

$$h(\tau) = k(E) \exp[-k(E)\tau] \quad (2.32)$$

где  $k(E)$  — константа скорости спонтанного распада активной молекулы. Если применить предположение (2.32), то константа скорости  $k(E)$  может быть найдена из решения кинетических уравнений, описывающих спонтанный распад и релаксацию в рамках двух альтернатив-

\* Мгновенность здесь понимается в том смысле, что характеристическое время достижения статистического перераспределения много меньше времени между последовательными столкновениями.

ных механизмов активации. Общее выражение для  $k(T)$  получается, разумеется, различным для механизма сильных столкновений и механизма ступенчатого возбуждения. Заметим только, что сравнительно простая формула, обычно используемая для интерпретации эксперимента, получается только для механизма сильных столкновений. Она имеет вид:

$$k = \frac{kT}{2\pi\hbar} \frac{F_1^+}{F_1 F_2} \exp(-E_0/kT) \int_{E^+=0}^{\infty} \frac{g^+ W_2^+(E^+) \exp(-E^+/kT) dE^+/kT}{1 + g^+ W_2^+(E^+)/2\pi\hbar p_2 (E_0 + E^+) Z} \quad (2.33)$$

где для простоты не учтен вклад адиабатических степеней свободы\* и положено  $\chi=1$ .

Для механизма ступенчатого возбуждения не удается записать явное выражение для  $k(T)$  в переходной области, поскольку неравновесная функция распределения должна быть определена из решения системы связанных уравнений или из уравнения Фоккера — Планка. Некоторые результаты можно получить лишь для сравнительно простых моделей, обсуждаемых в работе<sup>16</sup>.

### 3. Рекомбинация

Скорость рекомбинации как процесса, обратного диссоциации, может быть рассчитана через скорость диссоциации и термодинамическую константу равновесия. Несмотря на то, что и диссоциация, и рекомбинация вызывают нарушение равновесного распределения, тем не менее, существуют условия, когда выполняется соотношение (3.1):

$$k_d/k_r = K_{eq} \quad (3.1)$$

Мы не будем их здесь обсуждать, отсылая читателя к работам<sup>17–26</sup>. Отметим только, что для рекомбинации также существуют две предельные области давлений, в которых кинетика процесса подчиняется законам третьего и второго порядка, а также переходная область давлений. Поскольку справедливо равенство (3.2):

$$K_{eq} = F_A F_B / F_{AB} \exp(-D/kT) \quad (3.2)$$

константа рекомбинации может быть записана следующим образом через множитель  $A(T)$ , характеризующий скорость распада:

$$k_r = A(T) \frac{F_{AB}}{F_A F_B} \quad (3.3)$$

Рассмотрим последнее соотношение подробнее для случая рекомбинации атомов. Учитывая, что  $Z \sim T^{1/2}$  и  $F_A F_B \sim T^3 f_A^{эл.} f_B^{эл.}$  для температурной зависимости  $k_r$  получим выражение (3.4):

$$k_r \approx Z g_{эл.} g_{вращ.} \frac{\Delta E^*}{kT} = \frac{T^{3/2} T}{T^3 f_A^{эл.} f_B^{эл.}} g_{эл.} g_{вращ.} \frac{\Delta E^*}{kT} \quad (3.4)$$

\* Влияние адиабатических степеней свободы, которое сравнительно невелико для многоатомных молекул, учтено в работе Маркуса<sup>15</sup>.

для модели одноквантовых переходов или (3.5):

$$k_r \approx Z g_{\text{эл.}} g_{\text{вращ.}} \frac{\langle \Delta E^2 \rangle}{2 (kT)^2} \rho(E_0 - kT) \frac{T^{3/2} T^2}{T^3 f_A^{\text{эл.}} f_B^{\text{эл.}}} \approx g_{\text{эл.}} g_{\text{вращ.}} \cdot \frac{\langle \Delta E^2 \rangle}{kT} \rho(E_0 - kT) \quad (3.5)$$

для диффузионной модели, если температурной зависимостью  $f_A^{\text{эл.}}$  и  $f_B^{\text{эл.}}$  можно пренебречь.

В ряде случаев, однако, электронная часть статистических сумм атомов заметно зависит от температуры вследствие вклада низких возбужденных состояний, что, конечно, надлежит учитывать при определении температурной зависимости константы  $k_r$  по формуле (3.3).

Если аппроксимировать молекулу осциллятором Морзе, величину  $\Delta E^*$  оценить по критерию Мессе (2.26) и учесть температурную зависимость  $g_{\text{эл.}}$ , то из уравнений (3.4) и (3.5) следует (3.6):

$$k_r \sim g_{\text{вращ.}} (T) \frac{\Delta E^*}{kT} \sim T^{-m-1/2}, m \sim 1/2 \div 1/3. \quad (3.6)$$

Таким образом, теория предсказывает отрицательную температурную зависимость константы скорости рекомбинации. При этом, однако, необходимо иметь в виду следующие ограничения.

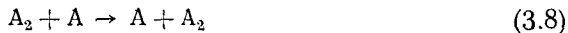
Во-первых, уравнения (3.4), (3.5) и (3.6) были выведены в предположении, что третья частица М представляет собой атом инертного газа. Если внутренние степени свободы М играют существенную роль в дезактивации возбужденной пары АВ, то температурная зависимость константы  $k_r$  может отличаться от зависимости (3.6). Следует полагать, что это отличие прежде всего будет заключаться в том, что величина  $\Delta E^*$  не будет определяться в этом случае формулой (2.26).

Во-вторых, при выводе уравнений (3.4) и (3.5) пренебрегали возможностью рекомбинации через образование промежуточного комплекса:



При таком механизме рекомбинации константа  $k_r$  должна содержать экспоненциальный множитель  $\exp(\epsilon/kT)$ , обязанный в конечном счете тому, что фактически в реакции рекомбинации участвуют связанные пары АМ с энергией связи  $\epsilon$ . Для различных молекул значение  $\epsilon$  варьируется в пределах 0,5—5 ккал/моль\*. Поэтому зависимость типа (3.6) справедлива только при сравнительно высоких температурах, т. е. при  $\epsilon/kT \ll 1$ .

Наконец, следует отметить, что при рекомбинации в таких условиях, когда тройные столкновения  $A + A + A$  становятся существенными, заметный вклад в температурную зависимость константы рекомбинации может вносить реакция обмена (9)<sup>27</sup>:



В настоящее время имеются прямые экспериментальные доказательства того, что процесс (3.8) существен для колебательной релаксации двухатомных молекул даже на низших уровнях<sup>28</sup>. Поскольку по мере роста колебательной энергии молекулы  $A_2$  скорость реакции (3.8) должна возрастать, естественно ожидать, что реакция (3.8) в процессах

\* Этот механизм был подробно исследован Райсом<sup>26</sup>.

колебательной дезактивации высших состояний может являться эффективным каналом отвода энергии от только что образованной молекулы  $A_2$ .

В качестве одного из немногих примеров рекомбинации, для которых можно считать установленной температурную зависимость константы скорости, упомянем рекомбинацию кислорода в атмосфере аргона<sup>29</sup>.

#### 4. Обмен

Реакции обмена, так же как и реакция диссоциации и реакция рекомбинации, могут в различной степени вызывать нарушение равновесного распределения. В отличие от последних, однако, нарушение равновесного распределения в случае реакции обмена не проявляется, как правило, в изменении порядка реакции. Это связано с тем, что как релаксация, так и собственно перераспределение атомов происходит при столкновениях одних и тех же молекул. Для того чтобы нарушение равновесного распределения вызвало изменение порядка реакции по отношению к концентрации реагирующих молекул, надо осуществить такие условия, при которых релаксация и обмен происходили бы в результате столкновений различных молекул. Ниже мы упомянем один пример подобного процесса, а сейчас остановимся на вычислении величины  $k_{ex}(T)$  в рамках равновесной теории. Это приближение заведомо имеет смысл для реакций обмена, протекающих в плотной атмосфере инертного газа, обеспечивающей достаточно быструю релаксацию.

Обращаясь к основной формуле метода переходного состояния, остановимся на процессах, протекающих с участием трех и четырех атомов. Рассматривая простейший обменный процесс типа (4.1):



Заметим, что критические поверхности  $S^+$  выбираются различным образом для реакций, протекающих с энергией активации и без нее. Для поверхностей с потенциальным барьером координата реакции наиболее естественным образом определяется как линия наискорейшего спуска с седловинной точки. Предположим, что в исходных системах и в активированном комплексе вращение отделяется от колебаний и от движения по координате реакции. Тогда основная формула метода переходного состояния может быть детализирована следующим образом

$$k_{ex} = \frac{kT}{2\pi\hbar} \chi_{g^+} \frac{F_{AB}^+}{F_A F_B} \exp(-E_a/kT) = \\ = \frac{kT}{2\pi\hbar} \chi_{g^+} \frac{(F_{AB}^+)_{\text{пост}} (F_{AB}^+)_{\text{кол.}} (F_{AB}^+)_{\text{вращ.}}}{(F_A F_B)_{\text{пост.}} (F_A F_B)_{\text{кол.}} (F_A F_B)_{\text{вращ.}}} \cdot \exp(-E_a/kT) \quad (4.2)$$

В результате этой конкретизации  $S^+$  сумма состояний  $F^+$  в общей формуле (4.1) приобретает конкретное содержание:  $(F_{AB}^+)_{\text{вращ.}}$  вычисляется как сумма состояний твердого тела с атомами, фиксированными в точках  $q_i^+$ , а  $(F_{AB}^+)_{\text{кол.}}$  — как сумма состояний системы гармонических осцилляторов с нормальными частотами  $\omega_i$ , отнесенными к невращающейся системе атомов при фиксированном значении координаты реакции  $q_r^+$ .

Для реакции трех атомов выражение для  $k_{ex}$  принимает различный вид для линейного и треугольного комплекса. В первом случае имеются три колебательных степени свободы и две вращательных; во втором — две колебательных и три вращательных. Для температурной зависимости  $k$  получаем:

линейный комплекс:

$$k_{\text{ex}} \sim T^{1/2} \frac{(1 - e^{-\hbar\omega_{\text{BC}}/kT})}{\prod_{i=1}^2 (1 - e^{-\hbar\omega_i^+/kT})} \exp(-E_a/kT) =$$

$$= \begin{cases} T^{-1/2} \exp(-E_a/kT), \hbar\omega_i/kT \gg 1 \\ T^{3/2} \exp(-E_a/kT), \hbar\omega_i/kT \ll 1 \end{cases} \quad (4.3a)$$

$$(4.3b)$$

треугольный комплекс:

$$k_{\text{ex}} \sim \frac{(1 - e^{-\hbar\omega_{\text{BC}}/kT})}{\prod_{i=1}^3 (1 - e^{-\hbar\omega_i^+/kT})} \exp(-E_a/kT) = \begin{cases} \exp(-E_a/kT), \hbar\omega_i/kT \gg 1 \\ T \exp(-E_a/kT), \hbar\omega_i/kT \ll 1 \end{cases} \quad (4.4a)$$

$$(4.4b)$$

Переход между этими двумя случаями можно было бы проследить, если при вычислении  $F^+$  учесть взаимодействие колебаний с вращением и отказаться при аппроксимации спектра от модели «жесткий ротатор — гармонический осциллятор». Константа скорости, записанная в форме (4.4), применима только для такого комплекса  $\text{ABC}^+$ , у которого угол отклонения от линейной конфигурации существенно превосходит угловую амплитуду деформационных колебаний. По поводу температурной зависимости предэкспоненциальных множителей в (4.3) и (4.4) заметим следующее: со стороны низких температур указанная зависимость выполняется только до тех пор, пока туннельными поправками можно пренебречь. Со стороны высоких температур ограничения связаны с требованием малости средней амплитуды колебаний по сравнению с эффективной шириной потенциальной ямы  $1/\alpha^*$ . Эти ограничения можно выразить в виде требования, чтобы величина всего предэкспоненциального множителя была существенно меньше газокинетического числа столкновения. Если бы формально оказалось, что соотношение

$$\frac{kT}{2\pi\hbar} \frac{F_{\text{ABC}}^+}{F_A F_{\text{BC}}} < Z_{\text{A-BC}} \quad (4.5)$$

нарушено, в качестве предэкспонента следовало бы использовать фактор  $Z_{\text{A-BC}}$ , который для температурной зависимости предэкспонента дает выражение  $T^{1/2}$  вместо  $T^{3/2}$  и  $T$  в (4.3) и (4.4) <sup>30</sup>.

Рассмотрим теперь поверхность потенциальной энергии без активационного барьера. Такая ситуация типична для ионно-молекулярных реакций, а также возможна для реакции некоторых атомов с молекулами.

Если взаимодействие между партнерами А и ВС на достаточно больших расстояниях отвечает притяжению, то в ряде случаев можно предполагать, что скорость реакции определяется скоростью образования долгоживущего комплекса  $\text{ABC}^*$ . В действительности, конечно, комплекс  $\text{ABC}^*$  может распадаться как в направлении  $\text{AB} + \text{C}$ , так и в направлении  $\text{A} + \text{BC}$ , однако часто выполняются условия, когда распадом в обратном направлении можно пренебречь. При этих предположениях реакцию (4.1) можно описать следующей моделью: частицы сближаются, и если радиальная скорость достаточна для преодоления центробеж-

\* Это ограничение позволяет отделить вращение от колебаний, а также рассматривать колебания в гармоническом приближении.

ного барьера, происходит образование комплекса  $ABC^*$ , который затем распадается на молекулы  $AB + C$ . Если потенциал взаимодействия центрально-симметричен, то этой модели отвечает критическая поверхность  $S^+$ , совпадающая со сферой радиуса  $R_m$ , отвечающего координате центробежного барьера.

Такого типа поверхность  $S^+$  определяется уже не только характеристикой потенциала, но и интегралами движения рассматриваемой системы, поскольку  $R_m$  зависит от углового момента относительного движения  $A$  и  $BC$ .

Соответствующие расчеты<sup>31</sup> для потенциалов  $U(R) \sim R^{-s}$  при  $s=4$  (поляризационное взаимодействие) и  $s=6$  (ван-дер-ваальсово взаимодействие) приводят к следующим выражениям для констант скоростей

$$k_{ex} = 2\pi e (\alpha/\mu)^{1/2} \quad (4.6)$$

$$k_{ex} = 2^{3/2} 3^{1/3} \Gamma(2/3) \frac{\pi^{1/2}}{\sigma^+} (kT)^{1/6} \left[ \frac{\alpha_1 \alpha_2 I_1 I_2}{I_1 + I_2} \right]^{1/2} \mu^{-1/2} \quad (4.7)$$

Здесь  $\alpha$  обозначает поляризуемость нейтрального партнера в ионно-молекулярной реакции, характеризующейся поляризационным потенциалом  $U(R) = -e^2 \alpha / 2R^4$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  — поляризуемости нейтральных партнеров, для которых дальнедействующая часть потенциала аппроксимирована выражением  $U(R) = \frac{1}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{R^6} [I_1 I_2 / (I_1 + I_2)]$ , куда входят потенциалы ионизации  $I_1$  и  $I_2$  партнеров. Существенно, что в (4.6) и (4.7) не входят статистические суммы внутреннего движения партнеров. Это связано просто с тем, что при принятой критической поверхности  $S^+$  реакция (т. е. пересечение  $S^+$ ) происходит на столь больших расстояниях, что вклады внутренних движений в  $F$  и  $F^+$  считаются одинаковыми, и поэтому они выпадают из отношения  $F^+/F$ .

Пренебрежение близкодействующей частью потенциала при вычислении  $R_m$  законно только при условии, если  $R_m$  заметно превышает газокинетический поперечник  $R_0$ . Это накладывает ограничения на выражения (4.6) и (4.7) со стороны высоких температур: для их справедливости должно выполняться соотношение

$$k_{ex} > Z_0 \quad (4.8)$$

означающее, что только дальнедействующая часть потенциала вносит вклад в константу скорости.

Обратимся теперь к вопросу о том, в какой связи находятся формулы (4.3) и (4.4) с соотношением (1.1).

Представив константу скорости рассматриваемого обменного процесса формулой Аррениуса (1.1) с постоянным множителем и выразив показательные функции температуры для области низких и высоких температур в виде

$$T^n = (e\bar{T}_n)^n \exp(-n k\bar{T}_n/kT) \quad (4.9a)$$

и

$$T^m = (e\bar{T}_v)^m \exp(-m k\bar{T}_v/kT) \quad (4.9b)$$

где  $\bar{T}_n$  и  $\bar{T}_v$  — некоторая средняя температура соответственно в области низких и высоких температур, будем иметь

$$E_n = E_0 + n k\bar{T}, \quad E_v = E_0 + m k\bar{T}_v \quad (4.10)$$

И, следовательно,

$$\Delta E = E_{\text{в}} - E_{\text{н}} = k(m \bar{T}_{\text{в}} - n \bar{T}_{\text{н}}) \quad (4.11)$$

Так как, согласно формулам (4.3) и (4.4), в случае линейного комплекса  $n = -1/2$  и  $m = 3/2$  и в случае трехугольного комплекса  $n = 0$  и  $m = 1$ , то в первом случае соотношение (4.11) примет вид

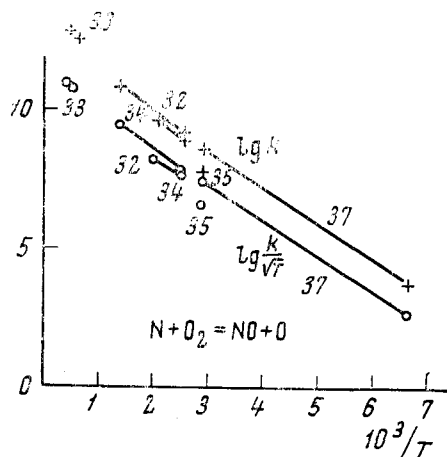
$$\Delta E = \frac{k}{2} (3 \bar{T}_{\text{в}} - \bar{T}_{\text{н}}) \quad (4.12a)$$

и во втором случае

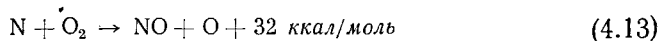
$$\Delta E = k \bar{T}_{\text{в}} \quad (4.126)$$

Мы видим, что в обоих случаях значение  $\Delta E$  больше 0, т. е.  $E_{\text{в}} > E_{\text{н}}$ . Таким образом, согласно теории активированного комплекса, при представлении константы скорости обменного процесса законом Аррениуса (1.1), энергия активации не должна оставаться постоянной при переходе от низких температур к высоким, увеличиваясь с повышением температуры.

Температурная зависимость константы скорости реакции  $\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ . Цифры у точек — ссылки на литературу



Можно привести следующий пример, подтверждающий выводы теории. Одной из наиболее благополучных констант с точки зрения сравнительно небольшого разброса полученных различными авторами значений является константа скорости процесса



Данные, построенные по формулам, предложенным различными авторами<sup>32-37</sup> в соответствующих температурных интервалах, графически представлены на рисунке, где на оси ординат отложены значения  $\lg k_{\text{ex}}$  или  $\lg[k_{\text{ex}}/\sqrt{T}]$ , а на оси абсцисс  $10^3/T$ . Как видно из этого рисунка,  $\lg k_{\text{ex}}$  не является линейной функцией  $1/T$ , как и  $\lg[k_{\text{ex}}/\sqrt{T}]$ . Отсюда следует, что формулы (1.1) и (1.2) непригодны для представления данной константы во всем изученном температурном интервале (145—3300° К). Из рисунка также видно, что в соответствии с вышеизложенным эффективная энергия активации растет с увеличением температуры.

Против возможности представления константы скорости обменной реакции формулой вида (1.1) или (1.2) в широком температурном интервале можно привести также следующие соображения. Температурная зависимость константы равновесия реакции  $\text{A} + \text{BC} = \text{AB} + \text{C}$  выражается следующим соотношением

$$K_{\text{eq}} \approx \frac{1 - \exp(-\hbar\omega_{\text{BC}}/kT)}{1 - \exp(-\hbar\omega_{\text{AB}}/kT)} \exp(-Q_0/kT) \quad (4.14)$$

Так как, с другой стороны, константа равновесия представляет собой отношение констант скоростей прямой и обратной реакции, то, выражая



эти константы формулами Аррениуса (1.1) или вида (1.2), мы получим:

$$K_{eq} = \frac{A}{A'} \exp [-(E_0 - E'_0)/kT] = \frac{A}{A'} \exp (-Q_0/kT) \quad (4.15a)$$

$$K_{eq} = \frac{A_0 \sqrt{V\bar{T}}}{A'_0 \sqrt{V\bar{T}}} \exp [-(E_0 - E'_0)/kT] = \frac{A_0}{A'_0} \exp (-Q_0/kT) \quad (4.15b)$$

Сравнивая эти формулы с формулой (4.10), мы видим, что величины  $A$  и  $A'$  и, соответственно,  $A_0$  и  $A'_0$  можно считать постоянными, не зависящими от температуры только в случае, когда  $\omega_{BC} = \omega_{AB}$ . Так, например, если  $\omega_{AB} = 2\omega_{BC}$ , то при переходе из области низких в область высоких температур величина

$$[1 - \exp(-\hbar\omega_{BC}/kT)]/[1 - \exp(-\hbar\omega_{AB}/kT)]$$

и, следовательно, отношение  $A/A'$  или  $A_0/A'_0$  уменьшается в два раза.

В еще более резкой форме зависимость отношения предэкспоненциальных множителей от температуры должна проявиться в случае обменного процесса типа



Температурная зависимость константы равновесия в этом случае [при тех же допущениях, что и в случае (4.1)] может быть представлена соотношением

$$k_{ex} \sim T^{-1/2} \frac{(1 - e^{-\hbar\omega_{AB}/kT})(1 - e^{-\hbar\omega_{CD}/kT})}{\prod_{i=1}^3 [1 - \exp(-\hbar\omega_{ABC}^i/kT)]} \exp(-Q_0/kT) \quad (4.17)$$

Из этого выражения для области низких температур получаем

$$k_{ex} \sim T^{-1/2} \exp(-Q_0/kT) \quad (4.18)$$

и для области высоких температур

$$k_{ex} \sim T^{1/2} \exp(-Q_0/kT) \quad (4.19)$$

Основное предположение метода переходного состояния относительно возможности введения одной координаты реакции не может быть проверено путем сравнения теории с экспериментом, поскольку, во-первых, характеристики поверхности потенциальной энергии обычно неизвестны, и, во-вторых, неизвестна степень нарушения равновесного распределения. Поэтому особый интерес представляет сравнение величин  $k_{ex}(T)$ , рассчитанных для одной и той же модели методом переходного состояния и методом усреднения точного сечения реакции по равновесной функции распределения. Что касается расчета величины  $\sigma$ , то он может быть выполнен лишь с помощью быстродействующих машин и, в настоящее время, только в рамках классической механики. Такое сравнение для реакции  $H + H_2$ , проведенное Карплусом, Портером и Шарма<sup>38</sup>, не позволяет однозначно оценить точность метода переходного состояния, однако дает основания предполагать, что этот метод не вносит значительной погрешности в температурную зависимость константы скорости  $k_{ex}(T)$ . Соответствующие исследования недавно были выполнены Маркусом<sup>39, 40</sup>.

Таким образом, возможно, что метод переходного состояния дает приемлемую оценку температурной зависимости  $k(T)$ , если реакция не вызывает существенного нарушения равновесного распределения. При этом надлежит, разумеется, учитывать температурную зависимость коэффициента прохождения для неадиабатических реакций и реакций с легкими атомами в соответствии с формулами (2.3)—(2.7).

Теоретические попытки выяснить влияние нарушения равновесного распределения на скорость реакции обмена были посвящены не столько расчету неравновесной константы скорости, сколько выяснению условий, при которых это влияние мало<sup>41-44</sup>. При этом предполагалось, что сечение реакции зависит от относительной кинетической энергии, а конкретный вид этой зависимости никак не обосновывался. Поскольку восстановление максвелловского распределения происходит весьма быстро, за время нескольких столкновений,—реакция обмена с достаточно большой энергией активации не может существенно нарушить равновесное распределение по скоростям. Иначе обстоит дело, если основной вклад в преодоление барьера вносит колебательная энергия партнеров. Вполне возможна такая ситуация, когда скорость колебательной релаксации будет сравнима, или даже меньше скорости реакции, рассчитанной в предположении сохранения больцмановского распределения по колебательным состояниям. Тогда истинная скорость реакции обмена будет определяться лишь скоростью колебательной релаксации, вернее скоростью подачи реагирующих молекул к некоторому колебательному уровню, который вносит большой вклад в сечение реакции. В этом отношении имеется полная аналогия с мономолекулярными реакциями, для которых скорость распада при низких давлениях определяется скоростью колебательного возбуждения молекул. Поскольку температурная зависимость времени колебательной релаксации описывается не формулой Аррениуса (1.1), а формулой Ландау—Теллера<sup>4</sup>

$$k_{\text{кол}} \sim \exp[-(T_0/T)^{1/2}] \quad (4.20)$$

может оказаться, что скорость реакции обмена также не будет содержать аррениусовского множителя. В настоящее время невозможно высказать определенные соображения относительно того, какие степени свободы дают основной вклад в сечение тех или иных обменных реакций.

В цитированной выше работе<sup>38</sup> относительно реакции  $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$  было найдено, что основной вклад в преодоление активационного барьера дает кинетическая энергия. Это означает, что нарушение равновесного распределения, вызываемое реакцией, должно быть сравнительно небольшим. В то же время в реакции типа  $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightarrow \text{HD} + \text{HD}$  основной вклад может внести колебательная энергия партнеров, поскольку именно колебания способствуют распаду комплекса  $[\text{H}_2\text{D}_2]$  на два фрагмента HD. Для этого случая нарушение равновесного распределения должно быть более существенным. В недавней работе Бауера и сотрудников<sup>45, 46</sup> было обнаружено, что кинетика этой реакции не подчиняется закону второго порядка, а скорость зависит от концентрации аргона, который служит лишь тепловым резервуаром, обеспечивающим колебательную релаксацию  $\text{H}_2$  и  $\text{D}_2$ . Это изменение порядка реакции служит указанием на нарушение равновесного распределения\* и, стало быть, на неприменимость метода

\* Недавно Кистьяковским (частное сообщение) эти результаты были поставлены под сомнение в связи с неучтенным в работах<sup>45, 46</sup> вкладом гетерогенных процессов в суммарную кинетику.

переходного состояния для расчета  $k_{ex}(T)$ . К сожалению, никакого альтернативного метода расчета константы скорости в настоящее время предложить нельзя.

## ЛИТЕРАТУРА

1. R. H. Fowler, E. A. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*, Cambridge, 1939.
2. R. D. Present, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **41**, 415 (1955).
3. L. S. Kassel, Там же, **16**, 358 (1930).
4. В. Н. Кондратьев, *Кинетика химических газозых реакций*, Изд. АН СССР, М., 1958.
5. Е. Е. Никитин, *Современные теории термического распада и изомеризация молекул в газозой фазе*, «Наука», 1964.
6. С. Глессон, К. Лайдлер, Г. Эйринг, *Теория абсолютных скоростей реакций*, М., ИЛ, 1948.
7. D. W. Setser, B. S. Rabinovitch, *J. Chem. Phys.*, **40**, 2427 (1964).
8. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Физматгиз, М., 1963.
9. R. P. Bell, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1 (1955).
10. Е. Е. Никитин, *Molec. Phys.*, **7**, 389 (1963).
11. Л. П. Питаевский, *ЖЭТФ*, **42**, 1326 (1962).
12. J. Keck, G. Carrier, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2284 (1965).
13. Е. В. Ступоченко, М. Н. Сафарян, *ТЭХ*, **2**, 783 (1966).
14. D. Bunker, *Theory of Elementary Gas Reaction Rates*, Pergamon Press, 1966.
15. R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2658 (1965).
16. Е. Е. Никитин, *ТЭХ*, **2**, 19 (1966).
17. Е. Е. Никитин, *Кинетика и катализ*, **3**, 830 (1962).
18. H. J. Kolker, *J. Chem. Phys.*, **44**, 582 (1966).
19. O. H. Pritchard, *J. Phys. Chem.*, **65**, 504 (1961).
20. O. K. Rice, Там же, **67**, 1733 (1963).
21. D. G. Rush, Paper presented at the Discussion on Energy Transfer of the Eleventh (International) Symposium on Combustion, Berkeley, California, August 15—19, 1966.
22. N. S. Snider, *J. Chem. Phys.*, **42**, 548 (1965).
23. B. Widom, Там же, **34**, 2050 (1961).
24. B. Widom, *Advances in Chemical Physics*, Interscience Publ., 1963, vol. 5, p. 535.
25. N. S. Snider, *J. Chem. Phys.*, **45**, 3299 (1966).
26. O. K. Rice, in: *Transfert d'énergie dans les gaz*, N. Y.—Bruxelles, 1962.
27. S. H. Bauer, S. C. Tsang, *Phys. Fluids*, **6**, 182 (1963).
28. J. H. Kiefer, R. W. Lutz, Paper presented at the Discussion on Energy Transfer of the Eleventh (International) Symposium in Combustion, Berkeley, California, August 15—19, 1966.
29. V. N. Kondratiev, Е. Е. Никитин, *J. Chem. Phys.*, **45**, 1078 (1966).
30. S. W. Mayer, L. Schieler, H. S. Johnston, Там же, **45**, 385 (1966).
31. K. Yang, T. Ree, Там же, **35**, 588 (1961).
32. M. A. A. Clyne, B. A. Thrush, *Proc. Roy. Soc., A* **261**, 259 (1961).
33. F. Kaufman, J. R. Kelso, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1702 (1955).
34. G. B. Kistiakowsky, G. G. Volpi, Там же, **27**, 1141 (1957).
35. C. B. Kretschmer, H. L. Peterson, Там же, **39**, 1772 (1963).
36. S. C. Lin, J. D. Teare, *Phys. Fluids*, **6**, 355 (1963).
37. C. Mavroyannis, C. A. Winkler, *Chemical Reactions in the Lower and Upper Atmosphere*, Interscience, N. Y.—London, 1961, p. 287.
38. M. Karplus, R. N. Porter, R. D. Sharma, *J. Chem. Phys.*, **43**, 3259 (1965).
39. R. A. Marcus, Там же, **45**, 2630 (1966).
40. R. A. Marcus, Там же, **46**, 959 (1967).
41. R. D. Present, Там же, **31**, 747 (1959).
42. I. Prigogine, E. Xhrouet, *Physica*, **15**, 913 (1949).
43. I. Prigogine, M. Mahieu, *Physica*, **16**, 51 (1950).
44. А. И. Осипов, *Физика горения и взрыва*, **4**, 42 (1966).
45. S. H. Bauer, E. L. Resler, *Science*, **164**, 1045 (1964).
46. S. H. Bauer, E. Ossa, *J. Chem. Phys.*, **45**, 434 (1966).

Ин-т химической физики  
АН СССР, Москва