

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Н. М. КУЗНЕЦОВ

КИНЕТИКА МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1982

Кузнецов Н. М. Кинетика мономолекулярных реакций. М.: Наука, 1982. 224 с.

В монографии излагается современное состояние теории диссоциации двухатомных и многоатомных молекул в газах. Подробно рассматриваются вопросы вычисления плотности состояний, удельной константы скорости спонтанного распада многоатомных молекул, механизмы и модели активации. Особое внимание уделяется изучению роли различных видов внутримолекулярного движения в кинетике диссоциации и реакциям в экстремальных условиях (высокие температуры, быстрое изменение температуры и плотности в ударных волнах, неравновесное состояние среды или неравновесная заселенность разных подгрупп степеней свободы реагирующих молекул, лазерная и химическая активация, мономолекулярный распад в газовой фазе при активации на стенке сосуда).

Для широкого круга научных сотрудников, инженеров, аспирантов и студентов, специализирующихся в области теоретической и прикладной физико-химической кинетики.

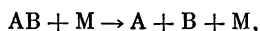
Ил. 18. Табл. 6. Библиогр. 226 назв.

Ответственный редактор
член-корреспондент АН СССР
Л. П. ПИТАЕВСКИЙ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Книга посвящена теоретическим вопросам кинетики мономолекулярного распада двухатомных и более сложных молекул в газах.

Реакцией мономолекулярного распада (на два фрагмента) называется реакция типа



где M — частица среды, играющая роль катализатора. Такая реакция включает в себя два качественно различных процесса — активацию молекулы AB при столкновении с частицей среды и спонтанный распад активной молекулы. В теоретическом и прикладном отношении мономолекулярный распад чрезвычайно интересен и как самостоятельная реакция, и как важное составляющее звено (часто — начальное) сложного физико-химического явления.

Основы теории реакций мономолекулярного распада были заложены около полувека тому назад, и в настоящее время этот класс химических реакций в целом относится к наиболее хорошо изученным. Объяснены основные качественные закономерности реакций и во многих случаях может быть предсказан правильный порядок величины константы скорости. Однако в теории мономолекулярного распада имеется еще и много нерешенных вопросов. К ним относятся оценка погрешности и уточнение расчетов плотности состояний, эффективных сечений активации и констант скорости спонтанного распада.

Современная практика ставит также перед теорией новые задачи, решение которых связано с детальным изучением роли разных видов внутримолекулярного движения и различных процессов передачи энергии при столкновениях в кинетике мономолекулярного распада. Важным разделом этой проблемы является, в частности, последовательный учет ограничений, налагаемых сохранением вращательного момента на спонтанный распад молекул и связанное с этим уточнение предэкспоненциального множителя константы скорости мономолекулярного распада в пределе высоких и низких давлений. К указанной группе новых задач относится также изучение диссоциации и распределения колебательной энергии двухатомных и более сложных молекул в сильных ударных волнах (высокотемпературные особенности мономолекулярного распада) или в условиях избирательного действия внешних источников энергии на реагирующий газ (лазерная или химическая активация). Большой теоретический и прикладной

интерес представляет изучение реакций мономолекулярного распада в сильно разреженном газе с активацией на стенке сосуда и реакций, «запрещенных по спине».

В монографиях и учебниках по химической кинетике одни из этих новых вопросов еще не нашли должного отражения, другие — не рассматривались вообще. Всем этим вопросам и посвящена данная монография. Кроме того, в книгу включена специальная глава, в которой исследуется в общем виде взаимосвязь констант скорости прямого и обратного направлений реакции. Эта интересная и практически важная проблема современной физико-химической кинетики относится не только к мономолекулярным, но и к любым другим химическим реакциям. Ряд ее аспектов (применительно к сложным реакциям, к реакциям в неравновесных средах и др.) ранее освещался недостаточно полно.

Монография состоит из двух частей. В части I (главы I — III) рассматривается кинетика диссоциации двухатомных молекул — особого класса мономолекулярных реакций, характеризующегося тем, что лимитирующей стадией реакции при всех давлениях является стадия активации. Глава I посвящена диссоциации двухатомных молекул в среде без обмена колебательными квантами. В этой главе сформулирована задача о вычислении константы скорости диссоциации в общей постановке, приведены необходимые сведения из теории колебательной релаксации, дан критический обзор основных приближений в теории констант скорости диссоциации и изложены методы учета вращений и электронного возбуждения молекулы в кинетике диссоциации.

В главе II рассматриваются вопросы кинетики диссоциации двухатомных молекул в среде молекулярного газа. Характерная особенность кинетики диссоциации в молекулярных средах обусловлена процессами обмена колебательными квантами между реагирующими молекулами и частицами среды. В начале главы приведены данные о константах скорости обмена колебательными квантами, вычислена функция распределения колебательной энергии для квазистационарной стадии диссоциации и сформулировано выражение константы скорости диссоциации, зависящей от температур колебаний и поступательно-вращательного движения. Далее рассмотрена взаимосвязь процессов колебательной релаксации и диссоциации, проявляющаяся в сильных ударных волнах и при поглощении двухатомным газом ИК-излучения лазера.

В главе III результаты расчетов констант скорости диссоциации сравниваются с экспериментальными данными.

Часть II книги посвящена реакциям мономолекулярного распада трехатомных и более сложных молекул. В главах IV—VI рассмотрены основные качественные и количественные характеристики молекулярного спектра (число и плотность состояний), спонтанного распада активных молекул, механизмов активации, термического распада при высоких и низких давлениях. В главе VII вычислены (выражены в квадратурах или проинтегрированы)

константы скорости спонтанного распада при заданных значениях: а) внутренней энергии и вращательного момента активной молекулы, б) суммы колебательной энергии и энергии внутренних вращений активной молекулы, находящейся в одном определенном вращательном состоянии, в) внутренней энергии активной молекулы. В этой же главе получены аналитические выражения константы скорости термического распада в пределе высоких и низких давлений с учетом сохранения вращательного момента.

В главе VIII статистическая теория применена для описания реакций мономолекулярного распада в неравновесной (двухтемпературной) среде или при неравновесном распределении энергии по внутренним степеням свободы реагирующих молекул. В связи с реакцией мономолекулярного распада в двухтемпературной среде предложен способ экспериментального определения механизма активации. В этой главе рассмотрены также некоторые примеры неравновесных условий протекания реакций мономолекулярного распада — в ударных волнах, при лазерной или химической активации.

Обобщению статистической теории мономолекулярного распада на случаи гетерогенной активации и реакций с изменением спина посвящена первая часть (§ 35, 36) главы IX. Во второй части (§ 37) главы IX обсуждаются качественный характер экспериментальных данных о константах скорости термического распада трехатомных и более сложных молекул, степень соответствия теории и эксперимента и некоторые вопросы дальнейшего развития теории.

В главе X анализируется связь констант скорости прямой и обратной химических реакций в термодинамически равновесных и неравновесных (двухтемпературных) средах. Анализ относится к простым одноступенчатым реакциям и к сложным реакциям, состоящим из произвольной совокупности промежуточных ступеней со всевозможными переходами по ним. Мономолекулярный распад является частным случаем сложных реакций такого рода.

Вычисление константы скорости спонтанного распада при фиксированных значениях внутренней энергии и вращательного момента или только внутренней энергии молекулы, а также другие наиболее емкие математические выкладки § 16, 29 и 31 вынесены в конец книги в виде четырех Приложений.

В монографии совсем не рассматриваются история становления и развития статистической теории реакций мономолекулярного распада и нестатистические теории. В связи с этим не ставилась цель и сколь-нибудь полного обзора очень обширной литературы по вопросам мономолекулярного распада, в особенности литературы экспериментальной. Такие сведения читатель может найти в монографиях [1—4, 6] и в обзорах [5, 7].

ЛИТЕРАТУРА

1. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газозофазных реакций. М.: Наука, 1974. 558 с.
2. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Химические процессы в газах. М.: Наука, 1981. 262 с.
3. Никитин Е. Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М.: Химия, 1970. 455 с.
4. Робинсон П., Холбрук К. Мономолекулярные реакции: Пер. с англ. М.: Мир, 1975. 380 с.
5. Трое Ю., Вагнер Х. Мономолекулярный распад небольших молекул.— В кн.: Физическая химия быстрых реакций: Пер. с англ. М.: Мир, 1976, с. 13—105.
6. Forst W. Theory of unimolecular reactions. N. Y.: Acad. Press, 1973. 445 p.
7. Waage E. V., Rabinovitch B. S. Centrifugal effects in reaction rate theory.— Chem. Rev., 1970, vol. 70, N 3, p. 377—387.

ОСНОВНЫЕ УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

D —	теплота реакции при абсолютном нуле,	перехода (обмена колебательными квантами),	
g_e —	электронный фактор,	k_r —	константа скорости рекомбинации,
g_i —	статистический вес электронного уровня энергии,	L^+ —	число эквивалентных активированных комплексов, не совместимых путем поворотов,
g_r —	вращательный фактор,	M_i —	проекции вращательного момента на главные оси активной молекулы,
$g_{vr}^+(\epsilon_i)$ —	статистический вес колебательно-вращательного уровня энергии ϵ_i активированной молекулы,	M_i^+ —	проекции вращательного момента на главные оси активированной молекулы,
h —	постоянная Планка,	$M_{23}^+ = \sqrt{(M_2^+)^2 + (M_3^+)^2}$ —	проекция вращательного момента на плоскость, перпендикулярную координате реакции в точке $r = r^+$,
$\hbar = h/2\pi$,		m —	приведенная масса осциллятора двухатомной молекулы,
I —	момент инерции линейной молекулы,	$\bar{m}$ —	приведенный молекулярный вес осциллятора,
I_i —	главные значения момента инерции молекулы,	n^* —	номер колебательного уровня, соответствующего границе квазиравновесного распределения,
I_i^+ —	главные значения момента инерции активированной молекулы,	R —	газовая постоянная,
K —	константа химического равновесия,	r^+ —	критическое значение координаты реакции,
k —	постоянная Больцмана,	r_M —	параметр длины в показателе экспоненты потенциала Морзе,
k —	константа скорости мономолекулярного распада,	$r_{эф}$ —	эффективный радиус взаимодействия сталкивающихся частиц,
k_0 —	константа скорости мономолекулярного распада в пределе низких давлений,	T —	температура, К,
k_∞ —	константа скорости мономолекулярного распада в пределе высоких давлений,	T_v —	температура колебаний,
$k(\epsilon)$ —	удельная константа скорости спонтанного распада при заданной внутренней энергии молекулы,	u —	скорость газа,
$k(\epsilon, M)$ —	удельная константа скорости спонтанного распада при заданных значениях внутренней энергии и вращательного момента молекулы,	v —	скорость относительного движения частиц,
$k(\epsilon_{vr}, M_{23}^+)$ —	удельная константа скорости спонтанного распада молекулы, находящейся в одном определенном вращательном активированном состоянии при заданной энергии колебаний и внутренних вращений ϵ_{vr} активной молекулы,	$\bar{v} = \sqrt{8kT/\pi\mu}$,	
k_{ik} —	константа скорости перехода,	$W(\epsilon)$ —	число состояний с энергией от 0 до ϵ ,
$k_{n, n-1}^{j, j+1}$ —	константа скорости колебательно - колебательного	$W_{vr}^+(\epsilon^+)$ —	число состояний активированной молекулы (без состояний на координате реакции) с энергией от 0 до ϵ^+ ,
		x_i —	заселенность i -го состояния,

$\bar{x}_i$ — равновесное значение x_i ,
 $x(\varepsilon)$ — заселенность единичного состояния с энергией ε ,
 $\bar{x}(\varepsilon)$ — равновесное значение $x(\varepsilon)$,
 z — статистическая сумма,
 $\bar{z}$ — классическая статистическая сумма,
 z_e — электронная статистическая сумма,
 z^r — вращательная статистическая сумма,
 $(z^r)^+$ — вращательная статистическая сумма активированной молекулы,[†]
 $(z_1^r)^+$ — статистическая сумма одномерных вращений активированной молекулы вокруг касательной к координате реакции в точке $r = r^+$,
 $(z_2^r)^+ = 2\mu (r^+)^2 kT/\hbar^2$,
 $(z_{23}^r)^+$ — статистическая сумма двумерных вращений активированной молекулы вокруг осей, перпендикулярных координате реакции в точке $r = r^+$,
 z^v — колебательная статистическая сумма,
 $(z^v)^+$ — колебательная статистическая сумма активированной молекулы, не включающая состояний координаты реакции,
 z_{vi}^+ — статистическая сумма колебаний и внутренних вращений активированной молекулы, не включающая состояний координаты реакции,
 ε — энергия,
 ε_m — энергетический параметр по-

тенциала типа Ленарда—Джонса,
 ε_n — энергия n -го уровня,
 ε_{n*} — граница квазиравновесного распределения колебательной энергии двухатомной молекулы,
 ε^* — энергетическая граница, разделяющая области слабого и сильного взаимодействия нормальных колебаний многоатомной молекулы,
 $\varepsilon_* = n^* \hbar \omega_0$,
 $\varepsilon^+ = \varepsilon - D$,
 ε_r — энергия вращений активной молекулы как целого,
 ε_r^+ — энергия вращений активированной молекулы как целого,
 ε_{v0} — суммарная энергия нулевых колебаний молекул,
 ε_{vi} — энергия колебаний и внутренних вращений молекулы,
 $\Theta = \varepsilon/kT$,
 σ — газокинетическое сечение столкновений,
 $\sigma_{1,0}$ — эффективное сечение возбуждения (переход $0 \rightarrow 1$) молекулярного осциллятора ИК-светом лазера,
 $\sigma(\omega)$ — эффективное сечение поглощения светового кванта $\hbar\omega$,
 $\Omega(\varepsilon)$ — плотность состояний молекулы,
 ω_0 — циклическая частота колебаний двухатомной молекулы в основном колебательном состоянии,
 $\omega_n = (\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n)/\hbar$,
 $\bar{\omega}$ — средняя геометрическая частота колебаний молекулярных осцилляторов.

Часть первая

ДИССОЦИАЦИЯ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Глава I

ДИССОЦИАЦИЯ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ В ИНЕРТНОЙ СРЕДЕ

§ 1. Константа скорости диссоциации.

Общая постановка задачи

Среди всех газофазных реакций мономолекулярного распада реакция диссоциации двухатомных молекул



занимает особое место как единственная, в которой среднее время жизни активных молекул τ^* (т. е. таких молекул, энергия возбуждения которых достаточна для самопроизвольного — спонтанного — распада) в термических условиях всегда много меньше их среднего времени свободного пробега τ_f . Действительно, если на единственном осцилляторе двухатомной молекулы сосредоточена энергия $\epsilon \approx D + kT$ (D — энергия диссоциации), то такая молекула распадается за время $\tau^* \approx l \sqrt{m/kT}$, где $l \approx 10^{-8}$ см — равновесная длина химической связи; m — приведенная масса осциллятора. По порядку величины

$$\tau^*/\tau_f = \sqrt{m/\mu} l/L \approx 10^{-3} \sqrt{m/\mu} \rho/\rho_0, \quad (1.1)$$

где L — средняя длина свободного пробега молекулы; μ — приведенная масса молекулы AB и частицы M ; ρ — плотность газа; ρ_0 — значение ρ в нормальных условиях. Из (1.1) видно, что при плотностях $\rho \ll 10^3 \rho_0$, характерных для газофазной кинетики, $\tau^*/\tau_f \ll 1$. Поэтому стадия спонтанного распада активной двухатомной молекулы при $\rho \ll 10^3 \rho_0$ никогда не лимитирует реакцию и скорость диссоциации равна скорости образования активных молекул при столкновениях.

Активация двухатомных молекул является сложным процессом. Даже в такой относительно простой среде, как одноатомный инертный газ, активация представляет собой многоступенчатый процесс, включающий всевозможные колебательные и вращательные переходы типа



В этой схеме индексами p и q обозначены начальные и конечные

квантовые состояния молекулы с определенными значениями внутренней энергии и вращательного момента. Реакциям (2) и (3) соответствует система кинетических уравнения для чисел молекул N_p в каждом квантовом состоянии, отнесенных к единице объема:

$$\frac{dN_p}{dt} = \sum_q k_{p,q} N_q - k_{p,p} N_p, \quad (1.2)$$

$$k_{p,p} \equiv \sum_q k_{q,p} + k_p.$$

Здесь $k_{q,p}$ и k_p — константы скорости реакций (2) и (3) (вероятности переходов в единицу времени, отнесенные к одной частице M в единице объема). В термодинамически равновесной среде константы переходов $k_{q,p}$ удовлетворяют соотношению детального баланса

$$k_{q,p} = k_{p,q} \exp(\Theta_p - \Theta_q), \quad \Theta_i = \varepsilon_i/kT, \quad i = p, q,$$

где Θ_p и Θ_q — энергии состояний p и q . Отметим, что если в уравнениях (1.2) перейти от N_p к новым переменным

$$\tilde{N}_p = N_p \exp(\Theta_p/2),$$

то матрица коэффициентов $k_{p,q}$ преобразуется в матрицу $k_{p,q} \cdot \exp[(\Theta_p - \Theta_q)/2]$, симметричную относительно перестановки p и q .

Суммируя уравнения (1.2) по всем p , получаем

$$\frac{dN}{dt} = - \sum k_p N_p, \quad N \equiv \sum N_p, \quad (1.3)$$

или

$$\frac{dN}{dt} = - N \sum_p k_p x_p, \quad x_p \equiv N_p/N.$$

Отсюда, согласно определению константы скорости диссоциации в макроскопической химической кинетике,

$$k = \sum k_p x_p. \quad (1.4)$$

Общее решение системы линейных уравнений (1.2) представляется в виде

$$N_p = \sum_i c_{p,i} \exp(\lambda_i t), \quad (1.5)$$

где λ_i — корни определителя матрицы, образованной коэффициентами правой части уравнений системы (1.2) с заменой диагональных членов $-k_{p,p}$ на $-(k_{p,p} + \lambda)$. Коэффициенты $c_{p,i}$ для каждого найденного значения λ_i определяются системой алгебраических уравнений

$$\sum_q k_{p,q} c_{q,i} - (k_{p,p} + \lambda_i) c_{p,i} = 0$$

и начальными условиями

$$\sum_i c_{p,i} = N_p, \quad t = 0.$$

Корни λ_i вещественны и отрицательны. Вещественность λ_i следует из указанной возможности перехода от матрицы $k_{p,q}$ к симметричной матрице $k_{p,q} \exp [(\Theta_p - \Theta_q)/2]$ и известной в теории линейных алгебраических уравнений теоремы о вещественности собственных значений корней определителя вещественной симметричной матрицы. Отрицательность λ_i видна из следующего доказательства от противного. Если бы некоторые из корней λ_i были положительными, то при достаточно больших временах решение, согласно (1.5), выражалось бы в виде возрастающей экспоненты $N_p = c_{p,i} \exp(\lambda_i t)$ с максимальным λ_i , что противоречит (1.3), так как $\sum k_{p,p} > 0$.

При произвольных (но таких, что $c_{p,1} \neq 0$) начальных данных за время порядка времени колебательной релаксации решение (1.5) выходит на асимптотический режим, в котором

$$N_p = c_{p,1} \exp(\lambda_1 t) \quad (1.6)$$

и λ_1 — наименьший (по модулю) из корней λ_i . Асимптотические значения заселенностей x_p не зависят от времени. В общем случае начальных данных только в этом (асимптотическом) режиме имеет смысл константа скорости диссоциации (1.4) как величина, не зависящая от времени. По этой причине асимптотический режим реакции принято называть квазистационарным (в отличие от стационарного, возможного лишь при условии непрерывной подачи в реакционный объем исходного вещества и отвода продуктов реакции). Можно показать, что если средняя начальная энергия молекулы много меньше энергии диссоциации, то в процессе выхода на квазистационарный режим диссоциация незначительна и основная доля газа диссоциирует в квазистационарном режиме.

Числа $c_{p,1}$ и асимптотические значения заселенностей x_p удовлетворяют уравнениям

$$\sum_{q \neq p} k_{p,q} c_{q,1} - (k_{p,p} + \lambda_1) c_{p,1} = 0, \quad (1.7)$$

которые следуют из (1.2) и (1.6). Кроме того, x_p удовлетворяют условию нормировки $\sum x_p = 1$ и связаны с $c_{p,1}$ соотношениями

$$x_p = c_{p,1} / \sum_q c_{q,1}. \quad (1.8)$$

Практически при всех температурах, представляющих интерес в отношении кинетики диссоциации, выполняются неравенства

$$\lambda_1 \ll k_{p,p} \text{ для всех } p, \quad (1.9)$$

$$\lambda_1 \ll k_{p,q} \text{ для большинства возбужденных состояний.} \quad (1.10)$$

Эти неравенства позволяют с хорошей точностью заменить λ_1 в уравнениях (1.7) нулем, не прибегая, таким образом, к нахождению корней определителя $\Delta(\lambda)$. После этого система (1.7) решается так же, как и с любым известным собственным значением λ_i : задается произвольно какое-либо из $c_{p,1}$ и отбрасывается одно из

уравнений системы¹. Оставшиеся $L - 1$ уравнений образуют неоднородную систему, содержащую $L - 1$ неизвестных $c_{q,1}$, с отличным от нуля определителем. Решение этой системы вместе с заданным значением $c_{p,1}$ и нормировкой (1.8) определяет искомые заселенности x_p . Найденные таким путем x_p подставляются в (1.4) для вычисления k .

Число L колебательно-вращательных состояний молекулы столь велико и исходные данные о структуре энергетических уровней и о многих константах $k_{p,q}$, k_p так неточны, что полную систему уравнений (1.2) можно использовать в расчетах константы скорости диссоциации лишь как отправную для дальнейших упрощений — сокращения числа рассматриваемых состояний и переходов. При этом среди последовательных переходов достаточно учесть лишь те, которые характеризуются наименьшими, а среди параллельных — наибольшими значениями $k_{p,q}$ и k_p .

Из экспериментальных данных и теории вращательной релаксации известно, что вероятности переходов, при которых изменяется только вращательное квантовое число, сравнительно велики. Это служит основанием для приближения, в котором вращательные состояния, относящиеся к одному и тому же колебательному квантовому числу, образуют равновесную подсистему. При этом систему (1.2) нужно решать только для определения заселенностей колебательных состояний. Число колебательных уровней двухатомных молекул обычно составляет несколько десятков. Решение такого же числа уравнений на ЭВМ для нахождения заселенности колебательных состояний не требует больших затрат машинного времени и может быть найдено для любого конкретного набора исходных данных. В качестве примера одного из первых численных решений системы (1.2), составленной для заселенностей колебательных уровней, с исходными данными, моделирующими колебательные переходы и диссоциацию кислорода в среде аргона, отметим [36, 40]. О других работах, связанных с численным решением кинетических уравнений (1.2), см. [53].

Наряду с приближенными численными решениями самостоятельный интерес представляют аналитические приближения, позволяющие в наглядном виде найти зависимость константы скорости диссоциации от основных параметров задачи. Многочисленные известные варианты аналитических приближений базируются на четырех типах моделей:

1) равновесная модель [49, 76, 90, 98];

2) модель одноквантового ступенчатого возбуждения (лестничное приближение) [47, 49, 59, 91, 99];

3) модели типа сильных столкновений — импульсное приближение [71], модель активации с образованием промежуточного комплекса [95]; сюда же можно отнести и метод переходного состояния Эйринга и др. [25, 80], дополненный принципом минимума

¹ Вследствие того что нуль не является точным собственным значением, решение зависит от того, какое именно из уравнений было отброшено. Однако в силу неравенств (1.9), (1.10) эта зависимость пренебрежимо мала.

потока через критическую поверхность s^* фазового пространства с равновесным потоком на s^* (так называемая вариационная теория) [49, 83, 85, 86];

4) диффузионное приближение [56, 57, 60, 71, 87].

Некоторые варианты аналитических приближений типа 1, 2 и 4 и их дальнейшее развитие рассматриваются в § 3—7. Что касается моделей типа 3, то по физическому содержанию они более подходят для описания активации и спонтанного распада многоатомных молекул (см. часть II).

В следующем параграфе приведены сведения из теории колебательной релаксации, которые понадобятся в дальнейшем для вычисления констант скорости диссоциации.

§ 2. Вероятности и константы скорости колебательных переходов

В газах при температурах $kT \ll D$ процесс возбуждения колебаний обычно сильно затруднен вследствие колебательной адиабатичности столкновений. Колебательная адиабатичность столкновений означает, что время взаимодействия сталкивающихся частиц много больше обратной частоты ω_n^{-1} для перехода молекулы на соседний колебательный уровень ($\omega_n = (\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n)/\hbar$, ε_n — энергия уровня). При заданной скорости относительного движения сталкивающихся частиц v условие адиабатичности выражается в виде неравенства

$$r_{\text{эф}}\omega_n/v \gg 1, \quad (2.1)$$

где $r_{\text{эф}}$ — эффективный радиус взаимодействия сталкивающихся частиц. Отношение $r_{\text{эф}}\omega_n/v$ принято называть параметром Мессии. Теоретический анализ [65, 66, 89] (см. также [19, 20, 49, 50, 58]) показывает, что вероятность одноквантовых адиабатических переходов $p_{n,n+1}$ много меньше единицы и зависит в основном экспоненциально от параметра Мессии:

$$p_{n,n+1} \sim \exp(-r_{\text{эф}}\omega_n/v).$$

Для точного вычисления $p_{n,n+1}$ нужно знать потенциал взаимодействия частиц А, В и М. Колебательная активация возможна лишь при сравнительно больших энергиях относительного движения сталкивающихся частиц, значительно превосходящих энергию ван-дер-ваальсова межмолекулярного притяжения. Поэтому вероятность перехода определяется главным образом короткодействующими силами отталкивания. Качественно удовлетворительной с теоретической точки зрения и в то же время очень удобной для расчетов моделью потенциала этих сил является экспонента

$$\Phi = \Phi_0 \exp(-r/r_{\text{эф}}) \quad (2.2)$$

с параметром $r_{\text{эф}}$, составляющим десятки доли ангстрема (во многих случаях $r_{\text{эф}} \approx 0,2 \text{ \AA}$) [58, 65, 66].

Вычисления вероятности p_n колебательного перехода $AB_{n+1} + M \rightarrow AB_n + M$ методом теории возмущений с потенциалом (2.2) дают [58, 65, 66]

$$p_{n, n+1} = A \omega_n^2 V_n^2 \frac{(e^{q_1} - e^{-q_1})(e^{q_2} - e^{-q_2})}{(e^{q_1} + e^{-q_1} - e^{q_2} - e^{-q_2})^2}, \quad (2.3)$$

$$A = 16\pi^2 \mu^2 r_{\text{эф}}^4 / \hbar^2; \quad q_i = 2\pi \mu r_{\text{эф}} v_i / \hbar; \quad i = 1, 2,$$

$$V_n^2 = [V_n^2(\lambda_A) + V_n^2(\lambda_B)]/2,$$

$$V_n(\lambda_A) = \int \psi_n(r) e^{-\lambda_A r / r_{\text{эф}}} \psi_{n+1}(r) dr,$$

$\lambda_A = m_A/(m_A + m_B)$ и аналогично для $V_n(\lambda_B)$; m_A и m_B — массы атомов молекулы АВ; $\psi_n(r)$ — волновая функция осциллятора; v_1 и v_2 — скорости относительного движения частиц АВ и М до и после столкновения.

Для гармонического осциллятора

$$V_n^2 = \frac{(n+1) \hbar \lambda^2}{2m\omega_0 r_{\text{эф}}^2}, \quad \omega_n \equiv \omega_0, \quad (2.4)$$

$$A \omega_n^2 V_n^2 = \frac{8\pi^2 (n+1) \lambda^2 \mu^2 \omega_0^2 r_{\text{эф}}^2}{m \hbar}, \quad \lambda^2 = \frac{1}{2} (\lambda_A^2 + \lambda_B^2).$$

Из (2.3) при $q_i \gg 1$ следует

$$p_{n, n+1} = (A \omega_n^2 V_n^2 / 4) \text{sh}^{-2}(\pi r_{\text{эф}} \omega_n / \tilde{v}), \quad (2.5)$$

$$\tilde{v} = (v_1 + v_2)/2,$$

или, в несколько иной записи,

$$p_{n, n+1} = R V_n^2 \xi_n^2 \text{sh}^{-2} \xi_n, \quad (2.6)$$

$$\xi_n = \pi r_{\text{эф}} \omega_n / \tilde{v}; \quad R = (2\mu \tilde{v} r_{\text{эф}} / \hbar)^2.$$

Отсюда в неадиабатическом пределе ($\xi_n \rightarrow 0$)

$$p_{n, n+1} \rightarrow R V_n^2.$$

С погрешностью до 2% при $\xi_n \leq 2$ (и с погрешностью до 13% при $\xi_n \leq 3$) справедлива также интерполяционная формула²

$$p_{n, n+1} = R V_n^2 \text{ch}^{-2}(0,6 \xi_n), \quad (2.7)$$

более удобная для практических расчетов при малых ξ_n . В адиабатическом пределе (большие ξ_n) из (2.6) следует

$$p_{n, n+1} = 4 R V_n^2 \xi_n^2 \exp(-2 \xi_n). \quad (2.8)$$

Для применимости (2.8) к термическим условиям нужно, чтобы столкновения были адиабатическими при скоростях, отвечающих области максимального вклада в интеграл для константы скорости

² Зависимость вероятности колебательного перехода от ξ_n в виде (2.7) с аргументом $2\xi_n/\pi$ вместо $0,6\xi_n$ под знаком ch получается аналитически [96] для произвольного значения ξ_n в случае потенциала, несколько отличного от (2.2).

перехода

$$k_{n, n+1} = \int \sigma v p_{n, n+1} f(v) dv, \quad (2.9)$$

где σ — газокинетическое сечение столкновений; $f(v)$ — функция распределения Максвелла. Эта область находится в окрестности точки $v = v_{\max}$ максимума показателя экспоненты подынтегральной функции

$$v_{\max} = (2\pi\omega_n r_{\text{эф}} kT/\mu)^{1/2}. \quad (2.10)$$

Следовательно, термическим условием адиабатичности является неравенство

$$2\pi\omega_n r_{\text{эф}}/v_{\max} = (4\pi^2\omega_n^2 r_{\text{эф}}^2 \mu/kT)^{1/2} \gg 1. \quad (2.11)$$

Замечая, что $2\omega_0^2 r_{\text{эф}}^2 m \approx D$ (например, для осциллятора Морзе $\omega_0'^2 m = 2D$, $r_m \approx 2r_{\text{эф}}$ — параметр в экспоненте осциллятора Морзе), неравенство (2.11) можно представить в более наглядном виде:

$$\left(\pi^2 \frac{\mu}{m} \frac{\omega_n^2}{\omega_0^2} \delta \right)^{1/2} \gg 1; \quad \delta \equiv D/kT. \quad (2.11a)$$

Для нижних колебательных уровней, т. е. при $\omega_n \approx \omega_0$, столкновения адиабатичны вплоть до очень высоких температур, $\delta \gtrsim 10$. Исключение составляют молекулы с большой приведенной массой, например Br_2 , J_2 в среде легкого газа — гелия или водорода.

При выполнении неравенства (2.1) вероятности переходов с изменением номера колебательного уровня на несколько единиц выражаются формулой, аналогичной (2.8), с заменой ω_n в показателе экспоненты на частоту соответствующего перехода. Следовательно, в адиабатических условиях имеют место сильные неравенства

$$1 \gg p_{0,1} \gg p_{0,2} \dots \quad (2.12)$$

и аналогичные неравенства для констант скоростей

$$v_0 \gg k_{0,1} \gg k_{0,2} \dots, \quad (2.13)$$

$v_0 = \int_0^\infty \sigma v f(v) dv$ — газокинетическое число столкновений, отнесенное к одной частице среды в единице объема.

Интеграл (2.9) в адиабатическом случае вычисляется методом перевала (при выполнении неравенства (2.11) подынтегральная функция $\psi(v) \equiv v p_{n, n+1} f(v)$ в точке (2.10) имеет хорошо выраженный максимум и аппроксимируется кривой Гаусса $\psi(v_{\max}) \exp[-\alpha(v - v_{\max})^2]$ с параметром α , выбранным так, чтобы функции $\psi(v)$ и $\psi(v_{\max}) \exp[-\alpha(v - v_{\max})^2]$ имели в точке $v = v_{\max}$ одинаковую кривизну). Вычисление (2.9) в адиабатиче-

ском пределе (2.8) дают

$$k_{n,n+1} = v_0 \frac{8\mu k T r_{\text{эф}}^2}{\hbar^2} V_{nf}^2(\gamma_n), \quad (2.14)$$

$$\gamma_n = \pi \omega_n r_{\text{эф}} \sqrt{\mu/2kT}, \quad \gamma_n \gg 1, \quad (2.14a)$$

$$f(\gamma_n) = 8 \sqrt{\frac{\pi}{3}} \gamma_n^{3/2} \exp(-3\gamma_n^{3/2}). \quad (2.15)$$

Численное интегрирование (2.7) с более общим выражением для вероятности колебательного перехода (2.5) выполнено в [87]. Согласно [87], результаты интегрирования с погрешностью, не превышающей 20%, аппроксимируются формулой (2.14) с другим выражением $f(\gamma_n)$:

$$f(\gamma_n) = 1/2 [3 - \exp(-2\gamma_n/3)] \exp(-2\gamma_n/3). \quad (2.16)$$

Для осциллятора Морзе

$$\omega_n = \omega_0 \sqrt{1 - \varepsilon_n/D} = \frac{1}{r_M} \sqrt{2(D - \varepsilon_n)/m}, \quad (2.17)$$

$$2\gamma_n/3 = C \sqrt{y_n}; \quad C \equiv \sqrt{\mu/m}; \quad y_n \equiv \delta - \Theta_n, \quad \Theta_n \equiv \varepsilon_n/kT. \quad (2.18)$$

Область $\gamma_n > 20$ заведомо относится к адиабатическому пределу, и в ней можно пользоваться формулой (2.15). Непосредственные расчеты, однако, показывают, что формулы (2.15) и (2.16) в диапазоне $1,5 < \gamma_n < 30$ дают значения $k_{n,n+1}$, не различающиеся более чем на 20%. Такое различие не существенно на фоне исходных положений теории (использование потенциала в форме (2.2) и др.). Поэтому в диапазоне $1,5 < \gamma_n < 30$ для аппроксимации $k_{n,n+1}$ может быть с одинаковым основанием использована любая из формул (2.15), (2.16).

Более точный в рамках исходного выражения (2.5) результат для $k_{n,n+1}$ при малых γ_n получается путем подстановки в интеграл (2.9) приближения (2.7). В случае малых γ_n функция $p_{n,n+1}$ в области основного вклада в интеграл меняется медленно и ее можно вынести за знак интеграла в точке $v = \bar{v} \equiv \sqrt{8kT/\pi\mu}$. При этом получается выражение (2.12), в котором теперь

$$f(\gamma_n) = \text{ch}^{-2}(0,6 \bar{\xi}_n), \quad \bar{\xi}_n \equiv \pi r_{\text{эф}} \omega_n / \bar{v} \equiv \sqrt{\pi/4} \gamma_n < 3. \quad (2.16a)$$

Подставляя в (2.14) гармоническое приближение (2.4) для V_n , получаем

$$k_{n,n+1} = 4v_0 (n+1) \lambda^2 C^2 (kT/\hbar\omega_0) f(\gamma_n). \quad (2.19)$$

Следует иметь в виду, что формулы (2.3), (2.5), (2.14) и (2.19) получены на основе теории возмущений, для применимости которой должно быть $p_{n,n+1} \ll 1$, $k_{n,n+1}/v_0 \ll 1$.

Для многих систем АВ + М есть экспериментальные данные [19, 20, 50, 58, 79, 93] непосредственно о $k_{0,1}$ или о времени колебательной релаксации τ , связанном с $k_{0,1}$ известным соотношением

$$\tau/[M] = \{[1 - \exp(-\hbar\omega_0/kT)] k_{0,1}\}^{-1}, \quad (2.20)$$

$[M]$ — число частиц М в единице объема.

Согласно (2.13), среди переходов по нижним колебательным уровням наиболее вероятны одноквантовые переходы. Этот факт положен в основу лестничного приближения для константы скорости диссоциации (см. § 4).

По мере увеличения номера колебательного уровня частота ω_n уменьшается, неравенство (2.11) выполняется все хуже и его знак в некоторой точке $n = n^+$ меняется на обратный. Энергия уровня ϵ_{n^+} приближенно определяется уравнением

$$r_{эф}\omega_{n^+}/\bar{v} = 1. \quad (2.21)$$

В области энергий $\epsilon > \epsilon_{n^+}$ вероятность изменения колебательной энергии при одном столкновении составляет 0,1—1, причем вероятны не только одноквантовые переходы. В этой области энергий в случае сравнимых масс частиц А (или В) и М вероятны также переходы в непрерывный спектр, т. е. диссоциация при одном столкновении.

Нужно, вообще говоря, учитывать и многоквантовые переходы с гораздо более низких колебательных уровней $n \ll n^+$, приводящие непосредственно к диссоциации. Дело в том, что последовательность неравенств (2.13) справедлива лишь для ограниченного сверху изменения колебательной энергии $\Delta\epsilon$. С ростом $\Delta\epsilon$ возрастает и пороговое значение скорости относительного движения v_n для эндотермического направления перехода, и при $v_n \gtrsim r_{эф}\omega_0$ неравенство (2.1) не выполняется.

Диссоциация молекулы, находящейся в любом исходном колебательном состоянии, возможна также при одном столкновении, если в процессе столкновения молекула приобретает вращательный момент, достаточный для центробежного разделения атомов. Условимся называть такой процесс вращательной диссоциацией. Вращательная диссоциация с уровней, расположенных в верхней половине потенциальной ямы, весьма эффективна, и при последовательном вычислении константы скорости диссоциации ее необходимо включать в систему кинетических уравнений, определяющих заселенности энергетических уровней в процессе реакции. Вычислению константы скорости диссоциации с учетом указанных больших изменений колебательной или вращательной энергии посвящен § 6.

§ 3. Константа скорости диссоциации.

Равновесная теория

В простейшем варианте теории термической диссоциации двухатомных молекул заселенности всех колебательных уровней молекул полагаются равновесными [76, 90, 98]. Кроме того, эффективные сечения диссоциации σ_n^v с уровня n полагаются независимыми от n и от энергии относительного движения сталкивающихся частиц ϵ , превышающей порог реакции ($\epsilon > D - \epsilon_n$) [76]. В таком приближении для невращающейся молекулы константа

скорости диссоциации с уровня n определяется интегралом

$$k_n = \sigma^v \int_{v_{\min}}^{\infty} v f(v) dv, \quad v_{\min} \equiv \sqrt{2(D - \varepsilon_n)/\mu}. \quad (3.1)$$

Из (3.1) следует

$$k_n^v = \sigma^v \bar{v} (y_n + 1) e^{\Theta_n - \delta}. \quad (3.2)$$

Константа скорости диссоциации k получается путем умножения k_n на равновесную заселенность колебательного уровня $\bar{x}_n = e^{-\Theta_n/z^v} (z^v = \sum_n e^{-\Theta_n} - \text{колебательная статистическая сумма})$ и суммирования $k_n \bar{x}_n$ по всем n :

$$k = \frac{\sigma^v \bar{v}}{z^v} e^{-\delta} \sum_{n=0}^d y_n \approx \frac{a \sigma^v \bar{v}}{z^v} \delta^2 e^{-\delta}.$$

Коэффициент a определяется конкретной зависимостью ε_n от n . Для гармонического осциллятора $a = 1/2$. Для осциллятора Морзе $\varepsilon_n - \varepsilon_0 = n\hbar\omega_0 (1 - n\hbar\omega_0/2D)$ и $a = 4/3$.

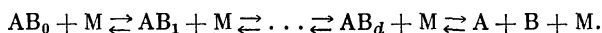
Учет вклада вращательной и электронной энергии в кинетику диссоциации приводит к дополнительному предэкспоненциальному множителю, который зависит от статистического веса электронных термов молекулы и от температуры и обычно заключен в пределах 2—10. (Подробнее о роли вращений и электронного возбуждения в кинетике диссоциации см. § 5—8.)

Решение системы уравнений (1.2) сводится к равновесному приближению лишь при выполнении неравенств $k_{p,q} \gg k_p$ для всех p . Однако такие неравенства, по крайней мере для верхних колебательных уровней, не выполняются. Поэтому необратимая реакция диссоциации (1) приводит к некоторому уменьшению заселенностей верхних колебательных уровней по сравнению с равновесными, а константа скорости диссоциации, предсказываемая равновесной теорией, больше истинной. Этот дефект равновесной теории можно, конечно, значительно скомпенсировать путем формального уменьшения эффективного сечения σ^v на основе сравнения расчетов k с экспериментальными данными. Но в таком случае выражение для предэкспоненциального множителя константы скорости диссоциации будет лишь более или менее удачной интерполяционной формулой. Кроме того, останется нерешенным вопрос о функции распределения колебательной энергии.

§ 4. Модель одноквантового ступенчатого возбуждения (лестничное приближение)

Наиболее простой моделью, в которой принимается во внимание нарушение распределения Больцмана для колебательной энергии в процессе диссоциации, является модель одноквантовых

ступенчатых переходов, или так называемая лестничная модель (лестничное приближение) [47, 49, 58, 59, 91, 99]. В лестничной модели процесс диссоциации рассматривается как последовательность одноквантовых переходов



Некоторым обоснованием такой модели служат неравенства (2.13). В лестничном приближении константа скорости диссоциации вычисляется сначала для невращающейся молекулы, а затем вносится поправка, приближенно учитывающая вращение. Колебательные переходы считаются одноквантовыми либо для всех n (простейший вариант лестничного приближения), либо для $n \leq n^+$.

В простейшем варианте лестничного приближения константа скорости диссоциации выражается через константы скорости всех одноквантовых колебательных переходов в виде

$$k = \left[\sum_{n=0}^d \exp(-\Theta_n) \sum_{i=n+1}^d \frac{\exp \Theta_i}{k_{i-1, i}} \right]^{-1} \approx \left(\sum_{i=1}^d \frac{\exp \Theta_i}{k_{i-1, i}} \right)^{-1}. \quad (4.1)$$

Формула (4.1) проще всего выводится следующим образом. Запишем среднюю скорость каждого колебательного перехода J_n , отнесенную к одной молекуле и к одной частице среды, в виде

$$J_n = k_{n+1, n} x_n - k_{n, n+1} x_{n+1}. \quad (4.2)$$

Константы скорости прямого и обратного переходов связаны соотношением

$$k_{n+1, n} = k_{n, n+1} \exp(\Theta_n - \Theta_{n+1}), \quad (4.3)$$

вытекающим из принципа детального равновесия (см. § 38, 39). Введем вместо заселенностей x_n новые переменные

$$X_n = x_n \exp \Theta_n. \quad (4.4)$$

В этих переменных после подстановки (4.3) в (4.2) скорости J_n выражаются в виде

$$J_n = \frac{X_n - X_{n+1}}{r_n}, \quad (4.5) \quad r_n = \exp \Theta_{n+1} / k_{n, n+1}, \quad (4.6)$$

т. е. аналогично токам в законе Ома для электрической цепи. При этом X_n имеют смысл потенциалов, а r_n — «сопротивлений». Использование такой аналогии существенно упрощает анализ стационарных или квазистационарных кинетических процессов, состоящих из большого числа промежуточных реакций (см. § 38).

В квазистационарном процессе³ диссоциации все J_n одинаковы.

³ Квазистационарность процесса означает $|J_{n+1} - J_n| \ll J_n$. Неравенства этого типа лежат в основе широко используемого в химической кинетике метода квазистационарных концентраций Семенова и Боденштейна (см. [25]). Асимптотический режим необратимой диссоциации, рассмотренный в § 1, является частным случаем квазистационарного процесса.

Суммирование $r_n J_n$ по всем n дает

$$J_n \equiv J = \frac{X_0 - X_d}{\sum_{n=0}^d r_n}. \quad (4.7)$$

(Очевидный результат для системы последовательно соединенных сопротивлений.) Искомая константа скорости диссоциации равна «току» (4.7) при условии $X_d = 0$ (нет рекомбинации), следовательно,

$$k = X_0 / \sum_{n=0}^d r_n. \quad (4.8)$$

Отсюда, замечая, что $X_0 \equiv x_0 \approx 1/z^v$, приходим ко второму равенству (4.1). Точное выражение (4.1) с двойным суммированием нетрудно получить, используя условие нормировки $\sum x_n = 1$ и выражая все x_n через x_0 с помощью рекуррентных соотношений (4.2) после подстановки в них $J_n = k$.

Для более точного определения константы скорости диссоциации невращающейся молекулы следует суммировать r_n в (4.8) до уровня $n = n^+$, а «сопротивление» остальной части цепи R^+ вычислить с учетом многоступенчатых переходов и диссоциации с каждого уровня. Константа скорости диссоциации при этом выразится в виде

$$k = x_0 / \left(\sum_0^{n^+} r_n + R^+ \right). \quad (4.9)$$

Один из приближенных способов оценки R^+ , не выходящий за рамки простой лестничной модели, состоит в замене всей совокупности переходов при $n > n^+$ эффективными одноквантовыми переходами с увеличенными в несколько раз сечениями [49, 99]. Эффективность передачи энергии при $n > n^+$ и положение точки $n = n^+$ зависит главным образом от отношения приведенных масс m/μ . Поэтому величиной m/μ определяется и степень количественного различия (4.8) и (4.9). Значение ε_{n^+} и n^+ может быть найдено из уравнения (2.21), если известна структура колебательных уровней при энергиях, близких к D . Для большинства двухатомных молекул таких данных нет, но известные качественные особенности структур колебательных уровней, являющиеся следствием быстрого убывания сил взаимодействия атомов при увеличении расстояния между ними, позволяют сделать разумную оценку ε_{n^+} . Частоты ω_n двухатомных молекул почти не меняются с ростом ε_n при $\varepsilon_n \ll D$, но быстро уменьшаются в области энергий $(D - \varepsilon) \ll D$. Если для оценки ε_{n^+} воспользоваться моделью осциллятора Морзе, в качественном отношении удовлетворительно описывающей структуру колебательных уровней,

то из (2.17) и (2.21) следует ⁴

$$D - \varepsilon^+ \approx \frac{m}{\mu} kT. \quad (4.10)$$

С точностью до коэффициента порядка единицы этот же результат справедлив и для реальных молекулярных осцилляторов ⁵.

Эффективное число «ступеней лестницы» выше точки n^+ можно оценить, поделив $D - \varepsilon^+$ на модуль энергии $|\Delta\varepsilon|$, которой в среднем обменивается молекулярный осциллятор с частицей среды при одном столкновении. Применяя в области многоквантовых переходов соотношение классической механики для обмена энергией при упругих столкновениях частицы среды с каждым из двух атомов молекулы (импульсное приближение), имеем

$$|\Delta\varepsilon| \approx \frac{m_A m_B m_M (m_A + m_B + m_M)}{(m_A + m_B)^2} \left[\frac{1}{(m_A + m_M)^2} + \frac{1}{(m_B + m_M)^2} \right] kT, \quad (4.11)$$

m_M — масса частицы среды.

Массы атомов всех элементов (кроме атома водорода), образующих нейтральные молекулы, с которыми обычно приходится иметь дело при решении практических задач химической кинетики, одного порядка. Для молекул, составленных из таких атомов, а также для молекулы водорода соотношение (4.10) означает, что $D - \varepsilon^+$ такого же порядка, что и kT . При этом из (4.10) и (4.11) следует

$$|\Delta\varepsilon| \gtrsim D - \varepsilon^+. \quad (4.12)$$

В случае молекул типа RH соотношение (4.12) тоже верно, но оно получается из (4.10) и (4.11) после замены μ на приведенную массу атома водорода и частицы среды (см. сноску 4).

Соотношение (4.12) означает, что молекулы, имеющие колебательную энергию $\varepsilon > \varepsilon^+$, диссоциируют почти при каждом столкновении, т. е. эффективное число «ступеней лестницы» при $\varepsilon > \varepsilon^+$ равно единице. При этом $R^+ \approx e^{\delta}/v_0$ и приближение (4.8) мало отличается от более точной формулы (4.9).

Если же $m/\mu \gg 1$, то граница многоквантовых переходов расположена на расстоянии многих kT ниже энергии диссоциации и может даже совпадать с основным колебательным уровнем. Не-

⁴ Отметим, что для молекул типа RH , содержащих один атом водорода, колебательная энергия меняется в основном за счет взаимодействия с вращательным, а не с поступательным движением сталкивающихся частиц [22, 48, 92, 104]. В этом случае для оценок в (4.10) вместо μ следует подставить приведенную массу атома водорода и частицы среды.

⁵ Путем квазиклассического подсчета числа состояний можно показать, что структура верхних колебательных уровней системы двух атомов, потенциал притяжения которых убывает с расстоянием r как r^{-l} ($l \gg 1$), характеризуется соотношением $D - \varepsilon_n = a\omega_n^{2(1+2/l)}$ ($a = \text{const}$), которое мало отличается от (2.17).

равенству $m/\mu \gg 1$ удовлетворяют молекулы, состоящие из тяжелых атомов, например молекулы галогенов Br_2 , J_2 в среде легкого газа (гелий) [9, 52].

Случай $\mu/m \cong 1$. Константа скорости диссоциации при низких температурах

Вероятности одноквантовых колебательных переходов $p_{n+1,n}$, которые нужно знать для вычисления константы скорости диссоциации (4.1), известны весьма приближенно, поэтому и сумму (4.9) не нужно вычислять точно. Достаточно определить и просуммировать несколько самых больших ее слагаемых.

Подставляя (2.14), (2.16) и (2.18) в (4.6) и используя обозначения

$$C = \sqrt{\mu/m}, \quad y_n = (D - \varepsilon_n)/kT, \quad \delta = D/kT, \quad (4.13)$$

находим

$$r_n = \frac{\exp(\delta - y_n + C\sqrt{y_n})}{v_0 b_n}. \quad (4.14)$$

Коэффициент b_n слабо зависит от n и T . В гармоническом приближении, согласно (2.19),

$$b_n = 2\lambda^2(n+1)C^2 \frac{kT}{\hbar\omega_0} [3 - \exp(-C\sqrt{y_n})]. \quad (4.15)$$

При больших n гармоническое приближение может служить лишь для оценки порядка величины b_n , но эта неопределенность мало существенна при нахождении точки максимума функции (4.14), зависящей главным образом от показателя экспоненты. Экспонента (4.14) имеет максимум в точке

$$\varepsilon_{\max} = D - C^2 kT/4. \quad (4.16)$$

Вследствие экспоненциальной зависимости r_n от $1/T$ максимум функции (4.14) выражен тем лучше, чем ниже температура. При достаточно низких температурах ($kT \lesssim D/17$) все слагаемые, вносящие заметный вклад в сумму (4.10), сосредоточены в узкой полосе $\Delta \approx 4kT \ll D$. Расстояние между колебательными уровнями в окрестности максимума в несколько раз меньше kT , что вместе с неравенством $\Delta \ll D$ позволяет заменить сумму интегралом

$$\sum_0^{n^+} r_n \approx \sum_0^{n(\varepsilon_{\max})} r_n \approx \int_0^{\varepsilon_{\max}} r(\varepsilon) \frac{d\varepsilon}{\hbar\omega(\varepsilon)}. \quad (4.17)$$

Используя энергетические зависимости (2.17) и (4.14) для ω_n и r_n и вычисляя интеграл (4.17) методом перевала, получаем после

подстановки результата интегрирования в (4.8)

$$k = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{v_m \hbar \omega_0}{\sqrt{kTDz^v}} \exp\left(-\delta - \frac{C^2}{4}\right) \approx \frac{v_m \hbar \omega_0}{\sqrt{kTDz^v}} \exp(-\delta), \quad (4.18)^*$$

$$v_m \equiv v_0 b_m, \quad b_m = b_m(\epsilon_{\max}).$$

Формулы (4.18) содержат параметр b_m , значения которого, как уже отмечалось, точно неизвестно. Поскольку точка $\epsilon_{\max}$ находится в области больших колебательных энергий (4.16), где вероятности колебательных переходов велики, для оценки k обычно полагают $b_m = 1$ [49].

В заключение отметим, что при низких температурах на скорость диссоциации (и рекомбинации) оказывают существенное влияние дальнедействующие силы межмолекулярного притяжения. Подробнее этот вопрос рассмотрен в § 6.

Случай $\mu/m \gtrsim 1$. Константа скорости диссоциации при высоких температурах

С повышением температуры энергетическая зависимость функции (4.14) становится более слабой, и максимум функции оказывается весьма размытым. При этом «сопротивление» нижней части всей цепи, отвечающее колебательным переходам в нижней половине потенциальной ямы, делается сравнимым с «сопротивлением» верхней части цепи. Более того, при очень высоких температурах ($kT \gtrsim D/10$) вклад нескольких первых членов суммы $\sum r_n$ в полное «сопротивление» цепи становится определяющим. Это приводит к эффекту, выражающемуся в уменьшении константы скорости диссоциации при высоких температурах, вычисленной в лестничном приближении, по сравнению с результатом (4.18), который получен без учета переходов по нижним колебательным уровням.

Для приближенного количественного описания высокотемпературного эффекта достаточно к результату интегрирования (4.17), который при любых температурах определяет сопротивление цепи в полосе шириной в несколько единиц kT , добавить часть суммы $\sum_{n=0}^{\bar{n}} r_n$, отвечающую колебательным переходам в нижней половине потенциальной ямы. Эта часть содержит около десяти слагаемых, $\bar{n} \approx 10$, которые можно вычислить по известным данным об уровнях колебательной энергии и о константе перехода $k_{0,1}$.

Подставляя (2.16) в (2.19) и разлагая в точке $n = 0$ показатель экспоненты $(-2\gamma_n/3)$ в ряд по малому параметру ангармонич-

* Второе выражение (4.18) получено Никитиным [47] (см. также [59]). Простейший способ вычисления предэкспоненциального множителя этого выражения заключается в замене суммы (4.1) ее максимальным слагаемым, умноженным на число слагаемых в полосе kT , равное $kT/\hbar\omega_{n+} \approx \sqrt{kTD}/\hbar\omega_0$.

ности, имеем

$$k_{n,n+1} = (n+1) k_{0,1} \exp(4\gamma_0 x_e \varepsilon_n / 3\hbar\omega_0)$$

и, согласно (4.6),

$$r_n = \frac{1}{(n+1) k_{0,1}} \exp(\beta \varepsilon_n), \quad \beta \equiv \frac{1}{kT} - \frac{4\gamma_0 x_e}{3\hbar\omega_0}. \quad (4.19)$$

Здесь x_e — постоянная ангармоничности, входящая в разложение энергии колебательных уровней по степени n :

$$\varepsilon_n = \hbar\omega_0 (1/2 + n - n^2 x_e + n^3 y_e \dots). \quad (4.20)$$

Значения x_e по порядку величины составляют 0,01 (например, для молекул H_2 , N_2 , O_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 величины x_e равны соответственно 0,0275, 0,0060, 0,0074, 0,0104, 0,0048, 0,0033, 0,0029 [62]).

В интересующей нас области высоких температур, где вклад переходов по нижним колебательным уровням в константу скорости

диссоциации значителен, слагаемые суммы $\sum_0^{\tilde{n}} r_n$ начиная со второго являются достаточно плавной функцией номера n , а сумма слабо зависит от фактического значения $\tilde{n}$, близкого к 10. Поэтому с хорошей точностью ⁷

$$\begin{aligned} \sum_0^{\tilde{n}} r_n &= \frac{1}{k_{0,1}} \left[1 + \exp\left(\frac{4\gamma_0 x_e}{3}\right) \int_{\beta/2\hbar\omega_0}^{\beta\tilde{n} + \hbar\omega_0/2} \exp(\beta\varepsilon) \frac{d\varepsilon}{\varepsilon} \right] = \\ &= \frac{1}{k_{0,1}} \left\{ 1 + \exp\left(\frac{4\gamma_0 x_e}{3}\right) \left[\text{Ei}\left(\beta\varepsilon_{\tilde{n}} + \frac{\beta\hbar\omega_0}{2}\right) - \text{Ei}\left(\frac{3\beta\hbar\omega_0}{2}\right) \right] \right\}, \\ \tilde{n} \approx 10, \quad \exp(4\gamma_0 x_e/3) &\approx 1, \end{aligned} \quad (4.21)$$

$\text{Ei}(x)$ — интегральная показательная функция (см., например, таблицы [61]). Сдвиг пределов интегрирования на $\hbar\omega_0/2$ обеспечивает более точное представление суммы интегралом. Точность приближения (4.21) иллюстрируется ниже:

$\exp(\beta\hbar\omega_0)$	1	1,1	1,2	1,414	1,55	1,7	2
$\sum$	1,93	3,1	5,05	15,1	28,4	59,9	232
$\int$	1,95	3,11	5,06	15,3	29,1	60,6	239

$$\sum \equiv \sum_2^{10} \frac{1}{n} \exp(\beta\hbar\omega_0 n), \quad \int \equiv \int_{\beta/2\hbar\omega_0}^{10,5\hbar\omega_0} \exp(\beta\varepsilon) \frac{d\varepsilon}{\varepsilon}.$$

Значения температур, которым соответствуют столбцы этой таб-

⁷ Для нижней половины потенциальной ямы $x_e n \ll 1$ и $dn/n = (1 + x_e n) \cdot (d\varepsilon/\varepsilon) \approx d\varepsilon/\varepsilon$.

лицы, определяются конкретными молекулярными параметрами. Заметим, что при рассматриваемых высоких температурах ($\delta \leq 17$), согласно (2.18),

$$4x_e\gamma_0/3 \approx 2C\sqrt{\delta} x_e \sim 0,1.$$

При этих же температурах для всех двухатомных молекул $\beta\hbar\omega_0 \leq 0,5$.

«Сопротивление» всей цепи получается путем сложения $z^v \sum_{n=0}^{\tilde{n}} r_n$ с «сопротивлением» верхней части цепи, которое, согласно (4.18), равно $(\sqrt{kTD}/v_m\hbar\omega_0) \exp \delta$. Учет вращательного g_r и электронного g_e факторов (см. ниже § 5, 8) приводит к уменьшению сопротивления верхней части цепи в $g_r g_e$ раз⁸. В итоге искомая константа скорости диссоциации выражается в виде

$$k = \left\{ \frac{z \sqrt{kTD}}{v_m g_r g_e \hbar \omega_0} \exp \delta + \frac{z^v}{k_{0,1}} \left[1 + \text{Ei} \left(\beta \epsilon_{\tilde{n}} + \frac{\beta \hbar \omega_0}{2} \right) - \text{Ei} \left(\frac{3\beta \hbar \omega_0}{2} \right) \right] \right\}^{-1}, \quad (4.22)$$

$z = z^v z_e$; z_e — электронная статистическая сумма; $\tilde{n} \approx 10$; β и $k_{0,1}$ определены соответственно формулами (4.19) и (2.19), (2.14a). Если константа скорости перехода $k_{0,1}$ или время колебательной релаксации [см. формулу (2.20)] известны из эксперимента, то вместо (2.19) лучше использовать экспериментальные данные.

Численные оценки (при $v_m \approx v$) показывают, что для широкого класса молекул с различными значениями $D/\hbar\omega_0$ и x_e первое и второе слагаемые (включая выражение в квадратной скобке) в правой части равенства (4.22) примерно равны при $\delta \approx 11 \div 13$. В этой области температур для O_2 , N_2 и ряда других молекул $k_{0,1}/v \approx 10^{-3}$. Аналогичные оценки температуры, при которой второе слагаемое составляет 0,1 от первого, дают $\delta \approx 16 \div 17$. Соответствующее значение температуры, или узкого температурного интервала, можно рассматривать как нижнюю границу высокотемпературного эффекта, который выражается в лимитирующем влиянии релаксации энергии нижних колебательных уровней на процесс диссоциации (см. также § 13).

§ 5. Учет вращательной энергии в рамках лестничного приближения

Колебательная энергия, необходимая для реакции, зависит от вращательного состояния молекулы. В случае очень больших вращательных моментов молекула диссоциирует вследствие центробежного растяжения без какого-либо предварительного колебательного возбуждения. Вращательная энергия, однако, исполь-

⁸ Вклад вращательного и электронного возбуждений в кинетику диссоциации в основном связан с переходом по энергетическим состояниям, расположенным выше уровня $\tilde{n}$.

зуется при диссоциации не столь эффективно, как колебательная. При диссоциации вращающейся молекулы часть энергии затрачивается на преодоление вращательного барьера и переходит затем в кинетическую энергию продуктов реакции.

В лестничном приближении вклад вращательной энергии в кинетику диссоциации определяется путем замены в (4.18) энергии диссоциации D эффективной величиной D^* , зависящей от вращательного момента, с последующим усреднением $k(D^*)$ по всем вращательным состояниям.

Молекула, имеющая колебательную энергию ε , диссоциирует, если ее вращательная энергия E , вычисленная в приближении жесткого ротатора, удовлетворяет неравенству

$$E > D^* \equiv D - \varepsilon + \delta(\varepsilon), \quad (5.1)$$

где $\delta(\varepsilon)$ — активационный барьер для вращательной диссоциации. (Вероятность туннельного перехода под барьером незначительна, и ее можно не учитывать.) Зависимость $\delta(\varepsilon)$ в параметрическом виде (с моментом вращения M в качестве параметра) определяется уравнениями

$$\delta(\varepsilon) = \Phi_{\max}(M), \quad \varepsilon = \Phi_{\max}(M) - \Phi_{\min}(M),$$

где $\Phi_{\max}$ и $\Phi_{\min}$ — значения эффективного потенциала

$$\Phi(M, r) = \Phi(r) + M^2/2mr^2$$

в точках максимума и минимума ($\Phi(r)$ — потенциал молекулярного осциллятора). Если потенциал $\Phi(r)$ убывает (по модулю) при растяжении молекулы не сильнее, чем r^{-2} , то $\delta(\varepsilon) = 0$,

$$D^* = D - \varepsilon \text{ и}$$

$$k(D^*) = A(D^*) \exp(\Theta - \delta) \approx A(D) \exp(\Theta - \delta), \quad (5.2)$$

$A(D)$ — сокращенное обозначение предэкспоненциального множителя в формуле (4.18). Второе равенство (5.2) справедливо с точностью до слабой зависимости A от D . Усреднение (5.2) по равновесно заселенным вращательным состояниям дает

$$k = A(D) \delta e^{-\delta}.$$

Рассмотренный случай, $\delta(\varepsilon) = 0$, соответствует, в частности, диссоциации молекулы на ионы $AB \rightarrow A^+ + B^-$ и может представить интерес при изучении кинетики диссоциации щелочно-галогидных молекул, для которых энергии диссоциации на атомы или ионы близки.

При диссоциации молекулы на нейтральные атомы $\delta(\varepsilon) > 0$. Численные расчеты функции $\delta(\varepsilon)$ для осциллятора Морзе с типичными значениями отношения равновесного расстояния между ядрами в точке минимума потенциала l к параметру r_M ($l/r_M = 2,5 \div$

÷ 3) с достаточной точностью аппроксимируются формулой [33]

$$\delta(\epsilon) = BD(1 - \epsilon/D)^{3/2}, \quad B = 0,5 \div 0,4, \quad (5.3)$$

Из (5.3) и (5.1) и усреднения $k(D^*)$ по вращательным состояниям следует¹⁰

$$k = g_r A(D) e^{-\delta},$$

$$g_r = \int_0^D e^{-\frac{\delta(\epsilon)}{kT}} \frac{d\epsilon}{kT} \approx \int_{-\infty}^D e^{-\frac{\delta(\epsilon)}{kT}} \frac{d\epsilon}{kT} = {}^{2/3}\Gamma({}^{2/3}) B^{-2/3} \delta^{1/3}, \quad (5.4)$$

$$\Gamma({}^{2/3}) \approx 1,354, \quad {}^{2/3}\Gamma({}^{2/3}) B^{-2/3} = 1,4 \div 1,6.$$

§ 6. Самосогласованный метод вычисления вклада «вращательной» и «колебательной» диссоциации в константу скорости реакции.

Учет притяжения молекул

Лестничная модель с поправкой на вращение непоследовательна в том отношении, что в ней не принимается во внимание диссоциация с каждого колебательного уровня за счет большой передачи вращательной и колебательной энергии — вращательная и колебательная диссоциация. Кроме того, при вычислении вращательного множителя g_r в рамках лестничной модели не учитывается изменение заселенностей колебательных уровней, обусловленное вращением молекулы. Ниже излагается метод вычисления константы скорости диссоциации, свободный от указанных недостатков.

В соответствии с общими сведениями о вероятностях колебательных и вращательных переходов (см. § 2) будем рассматривать диссоциацию как процесс, составленный из следующих «элементарных» переходов.

1. Колебательные переходы на соседние уровни. Скорость таких переходов J_n , отнесенная к одной молекуле и к одной частице среды, определяется соотношением

$$J_n = k_{n, n+1} [x_n \exp(\Theta_n - \Theta_{n+1}) - x_{n+1}].$$

2. Вращательные переходы с каждого колебательного уровня в континуум (вращательная диссоциация). Скорость таких переходов, отнесенная к одной молекуле и к одной частице среды, выражается в виде

$$J_n^r = k_n^r x_n. \quad (6.1)$$

3. Колебательные переходы в континуум (колебательная диссоциация). Аналогично (6.1) для колебательной диссоциации имеем

$$J_n^v = k_n^v x_n.$$

⁹ Функция $\delta(\epsilon)$ для более широкого диапазона значений $l/r_{\text{м}}$ вычислена в [54].

¹⁰ В приближении $D^* = D - 0,9E$ множитель g_r вычислен в [47]. В таком приближении независимо от температуры $g_r = 10$. Для степенного потенциала притяжения активационный барьер $\delta(\epsilon)$ и множитель g_r найдены в [105].¹

В переменных (4.4) скорости J_n , J_n^r и J_n^v выражаются в виде

$$J_n = (X_n - X_{n+1})/r_n, \quad J_n^r = X_n/R_n^r,$$

$$J_n^v = X_n/R_n^v, \quad (6.2)$$

$$r_n = \exp \Theta_n/k_{n, n+1}, \quad (6.3)$$

$$R_n^r = \exp \Theta_n/k_n^r, \quad R_n^v = \exp \Theta_n/k_n^v. \quad (6.4)$$

Как отмечалось в § 4, уравнения (6.2) аналогичны соответствующим уравнениям для электрической цепи, причем величины J_n , J_n^r , J_n^v , X_n и r_n , R_n^r , R_n^v аналогичны токам, потенциалам и сопротив-

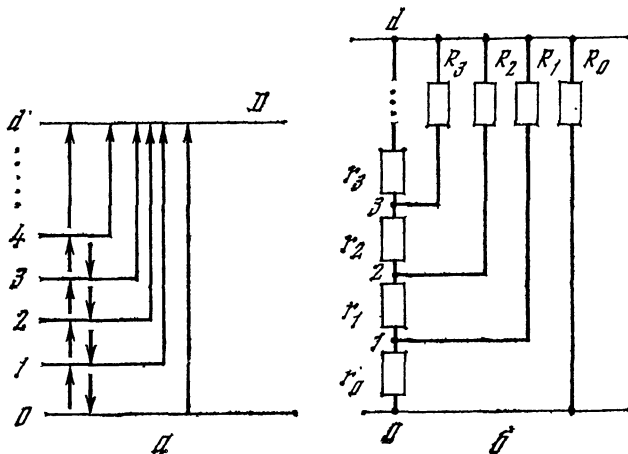


Рис. 1. Схема переходов (а) и соответствующая схема реакции диссоциации (б)

Точками обозначены колебательные уровни; 0 и d — нулевой колебательный уровень и граница дискретного спектра соответственно. Сопротивления r_n отвечают одноквантовым переходам; R_n — одноступенчатой диссоциации с n -го колебательного уровня

лениям электрической цепи. Эквивалентная схема процесса диссоциации представлена на рис. 1. Искомая константа скорости диссоциации равна току с нулевого колебательного уровня:

$$k = X_0/\rho_0 \approx 1/z^v \rho_0, \quad (6.5)$$

ρ_0 — «сопротивление» цепи, соединяющей точки 0 и d . Оно определяется рекуррентными соотношениями

$$\rho_{n-1} = (\rho_n + r_n) R_n/(\rho_n + r_n + R_n), \quad (6.6)$$

где ρ_n — «сопротивление» между точками n и d при отключенной связи между точками n и $n-1$.

Для вычисления константы скорости диссоциации по формулам (6.5) и (6.6) нужно знать «сопротивления» r_n , R_n^r и R_n^v .

«Сопротивления» r_n . Подставляя (2.16) и (2.18) в (2.14), находим

$$k_{n, n+1} = v_0 b_n \exp(-C \sqrt{y_n}). \quad (6.7)$$

Соответствующие «сопротивления» r_n определены формулами (4.14) и (4.15).

«Сопротивления» R_n^r . Вращательная релаксация молекул при столкновениях частиц сравнимой массы, за исключением релаксации молекулярного водорода, происходит, как известно, очень быстро — примерно за десять столкновений [19, 20, 49, 58]. Поэтому с хорошей точностью можно полагать, что функция распределения вращательной энергии, возмущаемая диссоциацией, восстанавливается до равновесной при одном столкновении с эффективным сечением, близким к 0,1 от газокинетического. Соответственно число таких столкновений v_{0c} в единицу времени, отнесенное к одной молекуле и одной частице среды в единице объема, примерно равно $0,1v_0$. Подобное приближение применяется в теории распада многоатомных молекул и называется моделью сильных столкновений (см. § 24).

Константа скорости вращательной диссоциации молекулы, находящейся на n -м колебательном уровне, в рассматриваемом приближении вычисляется следующим образом:

$$k_n^r = v_{0c} \int_{D+\delta(\epsilon_n)-\epsilon_n}^{\infty} f_r(E) dE = v_{0c} \exp\left[-y_n - \frac{\delta(\epsilon_n)}{kT}\right], \quad (6.8)$$

$f_r(E)$ — функция равновесного распределения вращательной энергии.

Подставляя (6.8) и (5.3) в (6.4), находим

$$R_n^r = v_{0c}^{-1} \exp\left[\delta + \frac{\delta(\epsilon_n)}{kT}\right] = v_{0c}^{-1} \exp(\delta + B\delta^{-1/2} y_n^{1/2}). \quad (6.9)$$

«Сопротивления» R_n^v . Трудность определения k_n^v и R_n^v связана с тем, что эффективные сечения колебательной диссоциации неизвестны. Такие переходы колебательно неадиабатичны (см. § 2). Можно поэтому полагать, что эффективные сечения колебательной диссоциации не малы и составляют около 0,1 — 0,01 от газокинетического сечения и что, как всякие большие сечения (не обусловленные резонансными эффектами), они относительно слабо зависят от энергии (в данном случае от начальной колебательной энергии). На это указывают также имеющиеся, пока еще немногочисленные, экспериментальные данные о зависимости эффективного сечения одноступенчатой диссоциации в молекулярных пучках от температуры [103], модельные классические расчеты [78] и оценки эффективных сечений на основе классического импульсного приближения (см. формулу (4.11), заменив в ней kT на $D - \epsilon_n$).

При эффективных сечениях колебательной диссоциации σ_n^v , не зависящих от энергии относительного движения сталкиваю-

щихся частиц,

$$k_n^v = \sigma_n^v \int_{\sqrt{2a(D-\varepsilon_n)/\mu}}^{\infty} v f(v) dv = \\ = \sigma_n^v \bar{v} (ay_n + 1) \exp(-ay_n) \equiv v_n^v \exp(-ay_n), \quad (6.10)$$

здесь ¹¹

$$a = \frac{(m_A + m_B)^2}{2m_A m_B m_M (m_A + m_B + m_M)} \left[\frac{1}{(m_A + m_M)^2} + \frac{1}{(m_B + m_M)^2} \right]^{-1}.$$

Энергетически допустима и диссоциация при

$$\sqrt{2a(D - \varepsilon_n)/\mu} > v > \sqrt{2(D - \varepsilon_n)/\mu},$$

но относительный вес начальных данных для таких переходов сравнительно мал.

Из (6.4) и (6.10) следует

$$R_n^v = \exp[a\delta + (1-a)\Theta_n]/v_n^v. \quad (6.11)$$

Зависимость a от отношения m_M/m_A для случая $m_A = m_B$ показана ниже:

m_M/m_A	10	5	3	2	1	0,75	0,5	0,3	0,1
a	1,008	1,029	1,067	1,125	1,33	1,48	1,80	2,45	5,76

Из этой зависимости видно, что при $m_M/m_A > 2$ можно с удовлетворительной точностью положить в (6.10) и (6.11) $a = 1$.

Общие свойства цепи, представленной на рис. 1, с «сопротивлениями» типа (4.14), (6.9) и (6.11) исследованы в [33]. Полное «сопротивление» цепи ρ_0 в основном определяется «сопротивлением» между точкой d и некоторой точкой n' , отстоящей по энергии от границы диссоциации на $(3 \div 10)kT$ (см. ¹²). Значение n' при неслишком высоких температурах определяется уравнением [33]

$$|\rho_n - \rho_{n-1}| = r_n. \quad (6.12)$$

Связь между n и y_n в каждом конкретном случае может быть определена либо из спектроскопических данных, либо из приближенного соотношения (осциллятор Морзе)

$$n = (2D/\hbar\omega_0)(1 - \sqrt{1 - \varepsilon_n/D}). \quad (6.13)$$

С повышением температуры номер n' уменьшается и при некотором значении $\delta = \delta_k$ совпадает с нулевым. При более высоких температурах номер n' уже не определяется уравнением (6.12) и остается равным нулю.

¹¹ При лобовых столкновениях частицы М с неподвижными атомами молекулы АВ в среднем передается энергия $\Delta\varepsilon = \varepsilon/a$, где ε — энергия относительного движения частиц АВ и М.

¹² Коэффициент перед kT медленно возрастает с ростом температуры и при $\delta = 10$ составляет 5—10.

Ниже приведены результаты вычисления y_n , ρ_n и k для двух случаев: а) $R_n \equiv R_n^r + R_n^v \approx R_n^r$ [в этом случае существуют лишь одноквантовые колебательные переходы и вращательная диссоциация; предполагается, что центробежный барьер для вращательной диссоциации описывается формулой (5.3)]; б) $R_n \approx R_n^v$, или отношение R_n^r/R_n^v имеет любое значение, но $\delta(\epsilon_n) < kT$. В этом случае существуют одноквантовые колебательные переходы и связанно-свободные переходы, не требующие энергии активации, дополнительной к теплоте реакции. К таким переходам относится колебательная диссоциация, а также вращательная диссоциация для молекул, характеризующихся сравнительно малым вращательным барьером [H_2 и галогеноводородные молекулы (см. [54] и § 17)]¹³.

С л у ч а й а). Полное «сопротивление» цепи в данном случае определяется следующими формулами [33]:

$$\rho_0 = \rho_n S, \quad S \equiv 1 + \sum_0^{n'} r_n / \rho_n.$$

Численное решение уравнений (6.6), выполненное в широком диапазоне температур при значениях параметра $C = 1,5, 2,0$, показывает, что точка ϵ_n расположена на «расстоянии» $(7 \div 10)kT$ от границы диссоциации (см. ниже зависимость функции $y_n = (D - \epsilon_n)/kT$ от δ и C). Результаты расчетов ρ_n и k представляются в виде

$$\rho_n = \frac{\exp \delta}{f(\delta, C) \sqrt{v_{0,c} v_0 b_n}},$$

$$k = \sqrt{v_{0,c} v_0 b_n} \frac{f(\delta, C) g_e}{S_Z} \exp(-\delta), \quad (6.14)$$

g_e — электронный фактор (см. § 8). Функция $f(\delta, C)$ приведена ниже:

y_n				$f(\delta, C)$			
C	$\delta = 100$	25	10	C	$\delta = 100$	25	10
1,5	6,1	7,6	8,0	1,5	2,3	2,0	1,6
2,0	7,7	9,0	10	2,0	1,7	1,2	0,9

Существенно, что функция $f(\delta, C)$ в широком диапазоне температур составляет 1—2 и медленно уменьшается с ростом температуры, примерно как множитель g_r , учитывающий поправку на вращение в лестничной модели. При $\delta > 17$, где $S \approx 1$, константа скорости диссоциации (6.14) отличается от лестничного приближения [см. формулу (4.18) с введенными в нее вращательным

¹³ В математическом отношении случай б) отличается от случая а) значительно более слабой зависимостью $R_n \exp(-\delta)$ от номера n .

(5.4) и электронным факторами] на множитель

$$a' \sqrt{\frac{v_{0c}}{v_0 b_{n'}}} \frac{V \overline{kTD}}{\hbar \omega_0} \frac{f(\delta, C)}{g_r} \quad (a' = 2 \div 3).$$

При $\hbar \omega_0 \leq kT < D/17$ и $v_{0c}/v_0 b_{n'} = 0,1$ этот множитель составляет 1,3–4,0.

Коэффициент S заметно превышает единицу лишь при высоких температурах, $\delta < 17$. Сумма $\sum_0^{n'} r_n$ при таких температурах достаточно точно определена формулой (4.21) и, следовательно,

$$S \approx 1 + \frac{V \overline{v_0 c v_0 b_{n'} f(\delta, C)}}{k_{0,1}} [1 + \text{Ei}(\beta \varepsilon_{\bar{n}} + \beta \hbar \omega_0/2) - \text{Ei}(3\beta \hbar \omega_0/2)] e^{-\delta}.$$

С л у ч а й б). В этом случае $y_{n'}$, $\rho_{n'}$ и ρ_0 в широком диапазоне температур и значений параметра C определяются приближенными формулами [33]

$$y_{n'} = \left(\frac{C}{2} + \sqrt{\frac{C^2}{4} + \ln \frac{\Lambda^2}{\delta}} \right)^2, \quad (6.15)$$

$$\Lambda \equiv \frac{D}{\hbar \omega_0} \sqrt{\frac{v_{n'}^v}{v_0 b_{n'}}},$$

$$\rho_{n'} \simeq \frac{\hbar \omega_0 V \bar{\delta}}{D v_{n'}^v} \exp(-\delta), \quad \delta \geq \delta_K, \quad (6.16)$$

$$\begin{aligned} \rho_{n'} &= -\frac{r_0}{2} + \sqrt{\left(\frac{r_0}{2}\right)^2 + r_0 R_0^v} \approx \sqrt{r_0 R_0^v} = \\ &= \exp\left(\frac{\delta}{2} + \frac{C V \bar{\delta}}{2}\right) (v_0 b_0 v_0^v)^{-1}, \quad \delta < \delta_K, \end{aligned} \quad (6.17)$$

$$\rho_0 = \rho_{n'} (n' \rho_{n'} / R_0^v + 1)^{-1}. \quad (6.18)$$

Значение $\delta = \delta_K$, соответствующее нижней границе температур, при которых $n' = 0$, находится из (6.15) и равенства $y_{n'} = \delta$.

После подстановки n' и $\rho_{n'}$ из (6.13), (6.16) и (6.17) в (6.18) и затем (6.18) в (6.5), находим

$$k = v' x_0 \frac{D}{\hbar \omega_0} \varphi(\delta, C) e^{-\delta}, \quad (6.19)$$

$$v' = \sigma' \sqrt{8kT/\pi \mu}, \quad (6.20)$$

σ' — эффективное сечение диссоциации молекулы, находящейся

на колебательном уровне n' ; $x_0 \approx 1/z^0$ при $\delta > \delta_k$ (см. ¹⁴);

$$\varphi(\delta, C) = \begin{cases} \frac{2(\sqrt{\delta} - \sqrt{y_{n'}}) + 1}{\sqrt{\delta}}, & \delta \geq \delta_k \\ \varphi(\delta_k, C) \exp \left[\frac{\delta - \delta_k}{2} + \frac{C(\sqrt{\delta_k} - \sqrt{\delta})}{2} \right], & \delta < \delta_k. \end{cases}$$

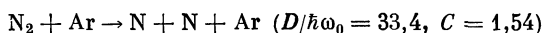
Конкретные расчеты функции $\varphi(\delta, C)$ весьма просты, потому что $y_{n'}$ и δ_k слабо зависят от параметров и меняются в небольших пределах. В табл. 1 приведены значения C , $y_{n'}$ и $\varphi(\delta, C)$ для реакции диссоциации ряда молекул в аргоне. При составлении таблицы во всех случаях полагалось $v_0 b_{n'}/v_n^0 = 10$, $a = 1$ (см. ¹⁵). Все

Таблица 1

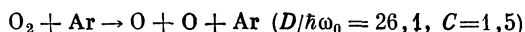
Зависимость $y_{n'}$, $\varphi(\delta, C)$ и g_e от температуры для реакций диссоциации H_2 , N_2 , O_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , HF , HCl в среде аргона



$10^{-3} T, K$	0,3	3,0	3,5	3,8	4,0	4,5	5,0	6,0	8,0
δ	172	17,2	14,7	13,6	12,9	11,4	10,3	8,58	6,44
$y_{n'}$	~ 1	1,86	2,37	2,58	2,72	3,02	3,25	3,65	4,23
$\varphi(\delta, C)$	~ 2	1,58	1,46	1,40	1,36	1,27	1,19	1,04	0,77
g_e	1	1	1	1	1	1	1	1	1



$10^{-3} T, K$	0,3	6,0	7,5	9,0	10	12	15
δ	376	18,8	15,1	12,6	11,3	9,42	7,53
$y_{n'}$	—	5,25	5,55	5,82	5,98	6,24	6,56
$\varphi(\delta, C)$	~ 2	1,17	1,04	0,92	0,84	0,70	0,50
g_e	4,0	1,86	1,33	1,15	1,1	1,05	1,02

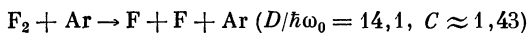


$10^{-3} T, K$	1,0	2,0	2,5	2,8	3,0	5,0	7,5	10	12	15	18
δ	59	29,5	23,6	21,0	19,7	11,8	7,88	5,9	4,92	3,93	3,28
$y_{n'}$	2,58	3,78	4,1	4,3	4,4	5,2	5,8	6,2	6,2	6,2	6,2
$\varphi(\delta, C)$	1,71	1,47	1,37	1,31	1,28	0,96	0,64	0,37	0,26	0,19	0,16
g_e	5,25	3,2	2,6	2,4	2,31	1,67	1,15	1,03	1,02	1,01	1,01

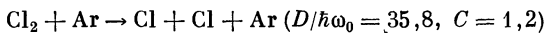
¹⁴ Неравенство $\delta < \delta_k$ соответствует очень высоким температурам и такому сильному отклонению от равновесного распределения колебательной энергии, что второе равенство (6.5) оказывается несправедливым. Заселенность первого колебательного уровня при $\delta < \delta_k$ значительно больше, чем $1/z^0$.

¹⁵ Использованное при составлении таблицы приближение $a = 1$ приводит к завышенным значениям скорости диссоциации с уровней, для которых $y_n \gg 1$ в случае «тяжелых» галогенов. Изменение энергии относительного

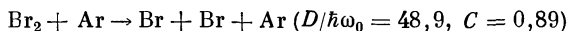
Таблица 1 (продолжение)



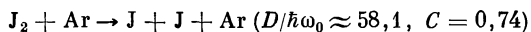
$10^{-3} T, \text{K}$	0,3	0,6	1,3	1,7
δ	55	27,5	12,8	9,76
$y_{n'}$	~ 1	3,3	2,58	3,05
$\Phi(\delta, C)$	1,69	1,50	1,38	1,20
g_e	6,6	2,2	1,9	1,5



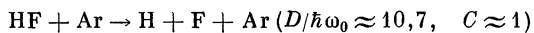
$10^{-3} T, \text{K}$	0,3	1,6	2,0	2,5	3,0
δ	76,4	18	14,4	11,5	9,6
$y_{n'}$	3,26	4,52	4,83	5,14	5,38
$\Phi(\delta, C)$	1,73	1,18	1,11	0,96	0,83
g_e	5	2,32	1,6	1,26	1,14



$10^{-3} T, \text{K}$	0,3	0,5	0,8	1,0	1,5	2,0	2,3
δ	95,4	45,8	28,6	22,9	15,3	11,5	9,96
$y_{n'}$	3,30	3,58	3,93	4,19	4,70	5,06	5,24
$\Phi(\delta, C)$	1,68	1,61	1,44	1,35	1,15	0,97	0,87
g_e	5	5	4,95	4,8	3,2	1,85	1,49



$10^{-3} T, \text{K}$	0,3	1,06	1,30	1,50	1,80
δ	59,6	16,9	13,8	11,9	9,93
$y_{n'}$	3,67	4,87	5,0	5,1	5,32
$\Phi(\delta, C)$	1,63	1,2	1,1	1,0	0,85
g_e	4,83	3,0	2,3	1,9	1,45



$10^{-3} T, \text{K}$	3,8	4,0	4,5	5,0	5,3
δ	17,8	16,9	15,0	13,5	12,7
$y_{n'}$	—	0,25	0,68	0,9	1,0
$\Phi(\delta, C)$	2	2	1,83	1,76	1,71
g_e	1	1	1	1	1

движения $\Delta \varepsilon$ в интервале $\varepsilon/a < \Delta \varepsilon < \varepsilon$ мало вероятно, но возможно. Поэтому данные таблицы, относящиеся к «тяжелым» галогенам, могут представлять интерес для сравнения с другими модельными расчетами и с экспериментом.



$10^{-3} T, \text{K}$	2,8	3,0	3,5	4,0	4,5
δ	18,2	17,0	14,6	12,8	11,3
$y_{n'}$	0,29	0,59	0,95	1,2	1,4
$\varphi(\delta, C)$	1,98	1,87	1,75	1,67	1,59
g_e	1	1	1	1	1

приведенные значения $\varphi(\delta, C)$ при $30 > \delta > 7$ со средней погрешностью $+2\%$ и с максимальной погрешностью $+32\%$ выражаются формулой

$$\varphi(\delta, C) \approx 1,7 \sqrt{\frac{\delta \hbar \omega_0}{DC}} \equiv 1,7 \sqrt{\frac{\hbar \omega_0}{kTC}}. \quad (6.21)$$

Из табл. 1 и формулы (6.21) видно, что функция $\varphi(\delta, C)$ в практически наиболее интересной области параметров составляет 0,7—2 и аналогично функции $f(\delta, C)$ [см. случай а)] медленно уменьшается с ростом температуры.

Температурная зависимость предэкспоненциального множителя константы скорости диссоциации, определяемая формулами (6.19) — (6.21), совпадает с зависимостью, найденной в лестничном приближении (4.18), но абсолютные значения предэкспоненциального множителя различаются в $1,7 (v_{n'}/v_m \sqrt{C}) (D/\hbar\omega_0)^{1/2}$ раза.

В выражении для константы скорости диссоциации (6.19) не учтен вклад электронно-возбужденных состояний. В первом приближении он определяется множителем $\sum_i g_i/z_e$, который нужно ввести аналогично (6.14) в правую часть (6.19) (g_i — статистический вес i -го электронного состояния). Сумму $\sum_i g_i$ следует брать по состояниям с электронной энергией, меньшей колебательной энергии уровня n' , имеющим ту же энергию диссоциации, что и основное электронное состояние. С повышением температуры число таких состояний уменьшается. Это вместе с множителем $\varphi(\delta, C)$ и статистической суммой z^n в знаменателе (6.19) обеспечивает отрицательную температурную зависимость предэкспоненциального множителя константы скорости диссоциации в качественном согласии с экспериментальными данными (см. [24]). Подробнее вопрос о роли электронного возбуждения и о сравнении расчетов константы скорости диссоциации с экспериментальными данными рассмотрен в § 8, 17.

Еще одной причиной отрицательной температурной зависимости предэкспоненциального множителя, которую обычно не учитывают, но которая может быть весьма существенной при низких температурах ($T \lesssim 1000 \text{ K}$), является неидеальность газа. Концентрация частиц среды М вблизи молекулы АВ отличается от их средней концентрации на множитель $\exp(-\Phi/kT)$, где Φ —

потенциал взаимодействия молекулы и частицы среды. Вследствие ван-дер-ваальсова притяжения на больших расстояниях этот множитель больше единицы, а вследствие отталкивания на малых расстояниях — меньше единицы. Однако в уравнение кинетики диссоциации подставляется среднее значение концентрации частиц М. Вносимая при этом ошибка может быть исправлена путем соответствующего изменения константы скорости диссоциации.

При низких температурах взаимодействие, приводящее к диссоциации, происходит в основном на относительно больших расстояниях между молекулой АВ и частицей М в окрестности точки минимума потенциала, в которой $\Phi \equiv \varepsilon_m$. Константу скорости диссоциации в этом случае следует умножить на $\exp(-\varepsilon_m/kT)$. При высоких температурах характерное расстояние взаимодействия меньше и такой множитель приводит к завышенным значениям константы скорости диссоциации. Эта погрешность, однако, невелика, поскольку при высоких температурах $\exp(-\varepsilon_m/kT) \approx 1$. Поэтому в первом приближении искомый поправочный множитель достаточно положить равным $\exp(-\varepsilon_m/kT)$ при всех температурах.

В той области температур, где больше всего нужны данные о константах скорости диссоциации для решения прикладных задач и где обычно производятся измерения таких констант, рассматриваемый поправочный множитель близок к единице. При более низких температурах основной интерес представляет обратный процесс — рекомбинация: $A + B + M \rightarrow AB + M$. Константа скорости рекомбинации связана с константой k соотношением детального равновесия (см. § 9) и тоже содержит множитель $\exp(-\varepsilon_m/kT)$. При комнатной температуре этот множитель может составлять несколько единиц. Ниже приведены значения $-\varepsilon_m/k$ и $\exp(-\varepsilon_m/kT)$ при $T = 300$ К для ряда молекул в среде аргона. Значения ε_m определены по данным [17] о потенциалах взаимодействия Ленарда—Джонса для однокомпонентных газов с использованием известного приближенного соотношения

$$|\varepsilon_m^{AB-Ar}| = V |\varepsilon_m^{AB-AB}| V |\varepsilon_m^{Ar-Ar}|.$$

	H ₂	N ₂	O ₂	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂	HCl	HJ
$-\varepsilon_m/k$	59	108	120	117	209	252	259	210	199
$\exp(-\varepsilon_m/kT)$	1,22	1,43	1,49	1,48	2,0	2,32	2,37	2,01	1,94

Подстановка (6.21) в (6.19) и введение множителей g_e и $\exp(-\varepsilon_m/kT)$ приводят к следующему выражению константы скорости диссоциации:

$$k = 1,7\sigma' \frac{g_e}{z} \sqrt{\frac{8D}{\pi C_\mu} \frac{D}{\hbar \omega_0}} \exp\left(-\frac{D + \varepsilon_m}{kT}\right). \quad (6.22)$$

Входящее в выражения (6.20), (6.22) эффективное сечение σ' , вообще говоря, различно для разных молекул, диссоциирующих

в среде аргона. Эта величина является параметром теории (в приближении σ' , не зависящего от n'), и для вычисления константы скорости диссоциации в широком диапазоне температур нужно сначала определить σ' по экспериментальному значению константы скорости диссоциации при какой-либо одной температуре. Если предположить, что σ' для различных газов относятся друг к другу так же, как соответствующие газокинетические сечения столкновений, то достаточно определить из экспериментальных данных эффективное сечение σ' для одного («эталонного») газа и умножить это сечение на квадрат отношения соответствующих значений параметра σ_{AB-M} потенциала Ленарда—Джонса. Выбрав в качестве «эталонного» газа азот N_2 , для молекул АВ находим

$$\sigma' = \lambda \sigma'_{N_2}, \quad \lambda \equiv (\sigma_{AB-Ar} / \sigma_{N_2-Ar})^2, \\ \sigma_{AB-Ar} = \frac{1}{2} (\sigma_{AB-AB} + \sigma_{Ar-Ar}).$$

Значения λ , вычисленные с использованием данных о параметре σ потенциала Ленарда—Джонса для индивидуальных компонент [17], приведены ниже:

	H_2	N_2	O_2	F_2	Cl_2	Br_2	J_2	HF	HCl
λ	0,81	1	0,93	1	1,13	1,18	1,40	0,90 (см. ¹⁶)	0,90

Из этих данных следует, что на фоне других приближений теории (см. § 17) отличие λ от единицы не имеет значения и для диссоциации всех двухатомных молекул в среде аргона нужно σ' либо считать одинаковым, либо определять в каждом конкретном случае по одной точке на кривой экспериментальной зависимости константы скорости диссоциации от температуры.

Удовлетворительное количественное согласие экспериментальных данных и расчетов константы скорости диссоциации азота в среде аргона (см. § 17) получается при $\sigma' = 3 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ ¹⁷. Следовательно, для вычисления константы скорости диссоциации двухатомных молекул в среде аргона в приближении одинакового σ' достаточно подставить $\sigma' = 3 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ в (6.22). Получаемый при этом результат можно представить в следующем удобном для практических расчетов виде:

$$k = 1,7 \cdot 10^{-10} \frac{g_e}{z^v} \sqrt{\frac{D}{\hbar \omega_0}} \sqrt{\frac{D \text{ ккал/моль}}{C_{\bar{\mu}}}} \times \\ \times \exp \left(- \frac{D + \varepsilon_m}{kT} \right) \text{ см}^3/\text{сек}, \quad (6.23) \\ C = \sqrt{\frac{\mu}{m}}.$$

Здесь $\bar{\mu}$ — приведенный молекулярный вес диссоциирующей молекулы и частицы среды; D ккал/моль — энергия диссоциации,

¹⁶ Оценка по аналогии с HCl .

¹⁷ Отметим, что таким же эффективным сечением характеризуется активация более сложных, трех-семиатомных молекул в аргоновой среде (см. § 37).

ккал/моль. В случае молекул типа RH , содержащих один атом водорода, вместо приведенной массы сталкивающихся частиц μ в выражение для C следует подставить приведенную массу атома водорода и частицы среды (см. сноску 4).

§ 7. Случай $\mu/m \ll 1$. Диффузионное приближение

Как отмечалось в § 4, неравенство $\mu \ll m$ реализуется в случае молекулы, образованной двумя тяжелыми атомами и находящейся в среде легкого газа, например Br_2 или J_2 в среде гелия. Наибольшие колебательные кванты $\hbar\omega_0$ таких молекул составляют менее 1000 К — на порядок меньше колебательных квантов молекул H_2 , N_2 , O_2 , CO и др. Что касается квантов $\hbar\omega_n$ молекул Br_2 и J_2 для уровней n , переходы по которым являются определяющими в кинетике диссоциации, то для них при комнатной и более высокой температуре выполняется сильное неравенство

$$kT \gg \hbar\omega_n. \quad (7.1)$$

Параметр Мессии (см. § 2) в случае $\mu \ll m$ обычно либо порядка единицы, либо значительно меньше, так что наиболее вероятны столкновения, приводящие к многоквантовым колебательным переходам. Это обстоятельство вместе с сильным неравенством (7.1) позволяет при изучении процесса диссоциации заменить квантовое распределение энергии осциллятора непрерывным.

Вследствие второго сильного неравенства ($\mu \ll m$) среднее квадратичное изменение внутренней энергии молекул при одном столкновении значительно меньше kT , но вместе с тем оно все еще значительно больше колебательного и вращательного квантов сильно возбужденной молекулы. Поэтому процесс многократного изменения внутренней энергии молекул при столкновениях можно рассматривать в рамках приближения непрерывной диффузии в пространстве энергии (см. § 26). Для константы скорости диссоциации двухатомных невращающихся молекул диффузионная теория дает

$$k = v_0 \left[2z^v \hbar \int_0^D \frac{e^{\Theta_\omega(\varepsilon)} d\varepsilon}{\langle (\Delta\varepsilon)^2 \rangle} \right]^{-1}, \quad (7.2)$$

$$z^v \approx kT/\hbar\omega_0,$$

где $\langle (\Delta\varepsilon)^2 \rangle$ — средний квадрат изменения колебательной энергии при одном столкновении молекулы с частицей среды. Результат (7.2) получается из общей формулы (26.15) при подстановке в нее выражения для плотности колебательных уровней двухатомной молекулы $\Omega(\varepsilon) = 1/\hbar\omega(\varepsilon)$. Величина $\langle (\Delta\varepsilon)^2 \rangle$ пропорциональна малому параметру μ/m . При выполнении неравенств (7.1) и $\mu \ll m$ суммарное эффективное сечение неупругих столкновений сравни-

мо с газокинетическим. При этом функция $\omega(\epsilon)/\langle(\Delta\epsilon)^2\rangle$ обычно слабо зависит от ϵ , и ее можно вынести за знак интеграла (7.2) на верхнем пределе. Это дает

$$k = \frac{v_0}{2} \left[\frac{\omega_0}{\omega(\epsilon)} \frac{\langle(\Delta\epsilon)^2\rangle}{(kT)^2} \right]_{\epsilon=D} e^{-\delta}.$$

Средний квадрат изменения энергии $\langle(\Delta\epsilon)^2\rangle$ как функция ϵ и константа скорости диссоциации вычислены в [60] (импульсное приближение для передачи энергии, осциллятор Морзе)¹⁸. Согласно [60],

$$\begin{aligned} \frac{\langle(\Delta\epsilon)^2\rangle}{\omega(\epsilon)} &\approx \frac{8}{3} \frac{\mu}{m} \frac{DkT}{\omega_0}, \\ k &\approx \frac{4v_0}{3} \frac{\mu}{m} \delta g_r e^{-\delta}. \end{aligned} \quad (7.3)$$

Здесь g_r — вращательный множитель, который вычисляется так же, как для лестничной модели (см. § 5). Примерно такими же оказываются величина и характер температурной зависимости g_r . Более последовательный учет вращения в диффузионном приближении требует вычисления коэффициентов диффузии в двумерном пространстве энергии и вращательного момента. Такие расчеты выполнены в [57] (см. также [56]). Результаты работы [57] выражаются в форме (7.3), но вращательный множитель примерно в 2 раза больше, чем для лестничной модели.

§ 8. Вклад электронно-возбужденных состояний в константу скорости диссоциации

Диссоциация молекул из каждого электронно-возбужденного состояния с энергией возбуждения $\epsilon_e < D$ представляет собой дополнительный канал реакции (рис. 2, блок II). Эффективность такого канала зависит от положения нижней точки $\epsilon = \epsilon_e$ присоединения его к основной цепи (блок I) и от степени связи блоков I и II. Эта связь определяется вероятностями электронно-колебательных переходов $P_{I,II}$ с колебательных уровней ϵ_n основного электронного состояния на колебательные уровни электронно-возбужденного состояния, имеющие суммарную энергию электронов и колебаний ядер, близкую к ϵ_n [почти резонансные переходы (см. горизонтальные стрелки на рис. 2)]. Расстояния между электронными термами, характеризующимися одинаковой энергией диссоциации, при $D - \epsilon \ll D$ близки, и небольшая деформация термов в процессе столкновения может привести к их пересечению. Поэтому рассматриваемые электронно-колебательные переходы происходят сравнительно быстро. Вероятность перехода при однократном прохождении точки пересечения термов обычно не

¹⁸ Константа скорости диссоциации для классической и квантовой моделей (частицы А, В и М — твердые сферы, А и В соединены гармонической пружиной) с предельным переходом к диффузионному приближению вычислена в [71].

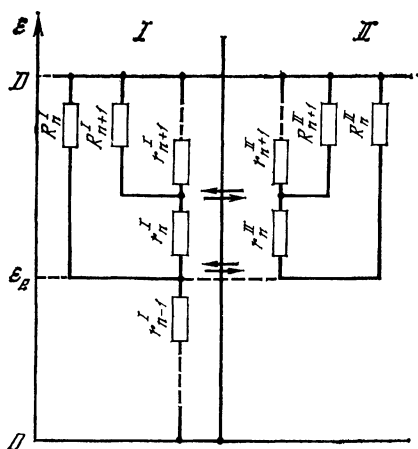


Рис. 2. Эквивалентная схема процесса диссоциации

меньше $10^{-3} - 10^{-2}$ ¹⁹. С учетом указанной возможности пересечения или достаточного сближения термов в процессе столкновения эти же цифры следует отнести и к вероятности $P_{I,II}$.

Характеризуя связь между каналами, нужно еще умножить $P_{I,II}$ на эффективное число электронно-колебательных переходов l в полосе порядка kT в окрестности точки ε_e , равное по порядку величины 10. Оба канала можно считать хорошо связанными (замкнутыми почти накоротко), если проводимость между ними, равная $v_0 l P_{I,II} \exp(-\varepsilon_e/kT)$, много больше константы скорости диссо-

циации молекулы в основном электронном состоянии (6.19), умноженной на z^v , т. е. если выполнено неравенство

$$\frac{v_0}{v_n^v} \frac{l P_{I,II}}{A} \exp\left(\frac{D - \varepsilon_e}{kT}\right) \gg 1, \quad (8.1)$$

$$A \approx D/\hbar\omega_0, \quad v_0/v_n^v \gtrsim 10.$$

Это неравенство выполняется, если $D - \varepsilon_e$ равно или больше энергетической полосы $\sim 5kT$. Если же $D - \varepsilon_e < 5kT$, то неравенство (8.1) может не выполняться, но в этом случае подключение канала с любой проводимостью уменьшает сопротивление той части цепи, которое и без того мало по сравнению с сопротивлением всей цепи (см. § 6). Поэтому при вычислении константы скорости диссоциации можно формально считать неравенство (8.1) выполненным для любых значений $(D - \varepsilon_e)/kT$. В терминах эквивалентной схемы это означает, что ко всем «сопротивлениям» r_n^I и R_n^I , относящимся к основному электронному терму (см. рис. 2), при $\varepsilon_n > \varepsilon_e$ соответственно параллельно подключаются «сопротивления» r_n^{II} и R_n^{II} , отвечающие переходам по состояниям терма II. (Верхний индекс при r_n и R_n указывает номер электронного терма.) В результате эквивалентная схема остается прежней, но «сопротивления» r_n и R_n в области энергии $\varepsilon_n > \varepsilon_e$ уменьшаются.

Полагая приближенно плотность колебательных уровней электронных термов одинаковой (при одинаковой суммарной энер-

¹⁹ См. [49] и § 19—21.

гии электронного возбуждения и колебаний), имеем

$$r_n = r_n^I \frac{g_1}{g_1 + g_2}, \quad (8.2)$$

где g_i — статистические веса электронных уровней²⁰. Аналогично в случае нескольких электронных термов с номерами 1, 2, . . . и с энергией $\epsilon_e^{(i)} < \epsilon_n$ результирующее «сопротивление» выражается в виде

$$r_n = r_n^I \frac{g_1}{\sum_{\epsilon_e^{(i)} < \epsilon_n} g_i}, \quad R_n = R_n^I \frac{g_1}{\sum_{\epsilon_e^{(i)} < \epsilon_n} g_i}. \quad (8.3)$$

После такой перенормировки полное «сопротивление» цепи ρ_0 и константа скорости диссоциации вычисляются с помощью рекуррентных соотношений (6.6) и формулы (6.5). Соответственно в аналитических вариантах решений, изложенных в § 6, в первом приближении следует перенормировать лишь «сопротивление» $\rho_{n'}$ по схеме

$$\rho_{n'} = \frac{\rho_{n'}^I g_1}{\sum_{\epsilon_e^{(i)} < \epsilon_{n'}} g_i} \approx \frac{\rho_{n'}^I g_1}{\sum_{\epsilon_e^{(i)} < D-5kT} g_i}, \quad (8.4)$$

где $\rho_{n'}^I$ — неперенормированное значение $\rho_{n'}$. При этом константа скорости диссоциации, вычисленная без учета электронного возбуждения, умножается на электронный фактор

$$g_e = \sum_{\epsilon_e^{(i)} < \epsilon_{n'}} g_i / g_1.$$

Более точное выражение g_e получается при учете того обстоятельства, что в «сопротивление» $\rho_{n'}$ основной вклад вносят несколько «сопротивлений» r_n и R_n с номерами, близкими к номеру n' (в основном большими n'). Поэтому при возрастании энергии $\epsilon_{n'}$ от $\epsilon_{n'} < \epsilon_e^{(2)}$ до $\epsilon_{n'} > \epsilon_e^{(2)}$ «сопротивление» меняется от $\rho_{n'}^I$ до $\rho_{n'}^I g_1 / (g_1 + g_2)$ не скачком, а плавно. Отношение $\rho_{n'} / \rho_{n'}^I$ в области перехода от $g_1 / (g_1 + g_2)$ к единице можно представить в виде

$$g_1 / [g_1 + g_2 f_e^{(2)}(\epsilon_{n'}, \epsilon_e^{(2)})],$$

где $f_e^{(2)}$ может быть аппроксимирована какой-либо гладкой «переключающей» функцией, удовлетворяющей асимптотическим условиям $f_e \rightarrow 1$ при $\epsilon_{n'} - \epsilon_e \gg kT$ и $f_e \rightarrow 0$ при $\epsilon_e - \epsilon_{n'} \gg kT$. При

²⁰ Строго говоря, в формулы (8.2)–(8.4) вместо g_1 следует подставить электронную статистическую сумму. Это уточнение существенно, если энергия электронного возбуждения сравнима с kT . Относительно малую энергию имеет, например, уровень ${}^1\Delta_g$ молекулы кислорода ($\epsilon_e = 21$ ккал/моль).

этом суммарный электронный фактор определяется формулой

$$g_e = 1 + \sum_{\varepsilon_e^{(i)} < D} g_i^{(i)} / g_1. \quad (8.5)$$

Указанные свойства имеет, например, функция

$$f_e^{(i)} = 1/[1 + \exp(y_{n'} - a\Delta\varepsilon_e^{(i)}/kT)], \quad (8.6)$$

$$\Delta\varepsilon_e^{(i)} \equiv D - \varepsilon_e^{(i)},$$

где a — интерполяционный параметр.

В табл. 1 приведены значения фактора g_e , вычисленного по интерполяционным формулам (8.5) и (8.6) со значением параметра $a = 0,625$ для N_2 , O_2 и F_2 и $a = 2,3$ для Cl_2 , Br_2 и J_2 (ср. с экспериментальными данными в § 17). При расчетах g_e использовались следующие данные:

	$\varepsilon_e^{(i)}$, К	g_i	D , К	Литература
N_2	0; 71586	1; 3	113 240	[62]
O_2	0; 11341; 18878; 47563; ~49000; ~50000	3; 2; 1; 1; 6; 3	59 400	[62]
F_2	0; 16730	1; 6	18 470	[62, 77]
Cl_2	0; 25610; ~26600	1; 2; 2	28 690	[62, 73]
Br_2	0; 19290; 20000	1; 2; 2	22 860	[62, 82]
J_2	0; 14680; 17110	1; 2; 2	17 900	[62, 81, 101]

Для молекул водорода и галогеноводородов $g_e = 1$.

§ 9. Константа скорости рекомбинации

Согласно общим соотношениям для констант скорости прямого и обратного направлений реакции (см. главу X), константы скорости рекомбинации k_r и диссоциации k связаны следующим образом:

$$k_r = k/K, \quad (9.1)$$

где K — константа равновесия реакции $AB \rightleftharpoons A + B$, выражающаяся через статистические суммы атомов и молекулы:

$$K = \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{(z_e) \exp(-\delta)}{z^r z^v}, \quad (9.2)$$

$(z_e) \equiv z_e^A z_e^B / z_e^{AB}$, z_e^A , z_e^B , z_e^{AB} — электронные статистические суммы атомов и молекулы; $z^r = 2IkT/s\hbar^2$ — вращательная статистическая сумма молекулы; I — момент инерции; s — число симметрии, равное единице для гетероядерной и двум для гомоядерной молекул. Подстановка (6.20), (9.2) и $x_0 = 1/z^v$ в (9.1) и умножение полученного результата на $\exp(-\varepsilon_m/kT)$ (см. § 6) дают

$$k_r = \left(\frac{2\pi}{m} \right)^{3/2} \frac{2v'}{s} \frac{g_e}{(z_e)} \frac{ID}{\omega_0 \sqrt{kT}} \varphi(\delta, C) \exp\left(-\frac{\varepsilon_m}{kT}\right). \quad (9.3)$$

Замечая, что $I = ml^2$ и что с точностью до множителя, близкого к единице, $\omega_0 = \sqrt{8D/m/l}$, формулу (9.3) можно представить в виде

$$k_r = \frac{2\pi^{3/2}}{s} v' \frac{l^3 g_e}{(z_e)} \sqrt{\frac{D}{kT}} \varphi(\delta, C) \exp\left(-\frac{\varepsilon_m}{kT}\right). \quad (9.4)$$

Частота столкновений v' и приближенное выражение $\varphi(\delta, C)$ определены соответственно формулами (6.20) и (6.21). В этом приближении при $\sigma' = 3 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ константа скорости рекомбинации (9.4) представляется в следующей форме, удобной для практических расчетов:

$$k_r = 1,8 \cdot 10^{-33} \frac{l^3 g_e}{s(z_e)} \sqrt{\frac{\hbar \omega_0}{kT}} \sqrt{\frac{D \text{ ккал/моль}}{C \bar{\mu}}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_m}{kT}\right) \text{ см}^6/\text{сек},$$

$\bar{l} \equiv l/(10^{-8} \text{ см})$; $\bar{\mu}$ — приведенный молекулярный вес диссоциирующей молекулы и частицы среды. Этот же результат можно получить и путем непосредственной подстановки в (9.1) приближенного выражения константы скорости диссоциации (6.23).

Отметим, что при низких температурах, при которых $f_e^{(i)} = 1$ (см. § 8),

$$g_e/z_e = \sum_i g_i/z_e^A z_e^B.$$

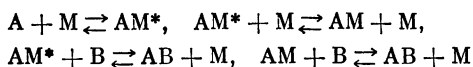
Константа скорости рекомбинации характеризуется слабой отрицательной температурной зависимостью, обусловленной уменьшением электронного фактора g_e и функций $f(\varphi, C)$, $\varphi(\delta, C)$ с ростом температуры (см. § 6, 8).

Вследствие однозначной связи k и k_r в термодинамически равновесной среде точное вычисление каждой из этих констант представляет собой, по существу, одну и ту же задачу. Что касается приближенных расчетов, то выбором объекта расчета (k или k_r) может в значительной мере определяться и характер приближения. Вычисление константы скорости k_r^0 перехода из свободного в связанное состояние $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$ при столкновениях трех атомов водорода с использованием известного для данной системы трехчастичного потенциала выполнено в [39] на основе классических траекторных расчетов. О модельных расчетах константы скорости k_r^0 для ряда других систем см. в [26, 27, 53]. Величину k_r^0 следует рассматривать как верхнюю границу k_r , поскольку при вычислении k_r^0 не учитывается возможность повторных возвращений в диссоциированное состояние (своеобразное «альбедо» в пространстве энергии).

Вычисление k_r в рамках элементарной теории столкновений (energy transfer theory) [94] с образованием промежуточного комплекса AB^* по схеме



или с образованием радикал-молекулярного комплекса AM^* по схеме [97]



и сравнение результатов расчета с экспериментальными данными для рекомбинации иода в различных средах ($M = He, Ar, H_2, O_2, CO_2, C_6H_6$ и др.) см. в [95].

Как отмечалось в § 1, схемы такого рода могут иметь достаточное физическое обоснование в случае, если комплексы AB или AM содержат более двух атомов (предполагается, что возбуждения AB и AM имеют колебательную природу). Если частицы A и M образуют комплекс с энергией связи, большей kT , то рекомбинация с образованием радикал-молекулярного комплекса может быть основным каналом реакции. Для последовательного вычисления константы скорости рекомбинации в рамках любой подобной схемы необходимо рассматривать энергетическую зависимость констант скорости «элементарных» реакций.

Глава II

ДИССОЦИАЦИЯ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ В СРЕДЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ГАЗА

§ 10. Колебательно-колебательные переходы

В молекулярной среде наряду с процессами



происходит перераспределение колебательных квантов по схеме



где i и j — номера уровней осцилляторов AB и CD ; p_1 и p_2 — целые числа.

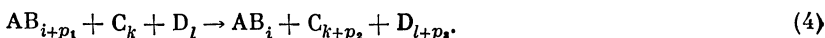
Такое перераспределение принято называть обменом колебательными квантами. Обмен (2) происходит наиболее эффективно, если частоты осцилляторов ω_{AB} и ω_{CD} точно или приближенно удовлетворяют условию резонанса

$$p_1 \omega_{AB} = p_2 \omega_{CD}. \quad (10.1)$$

Из всевозможных процессов типа (2), удовлетворяющих условию (10.1), особенно быстрым является одноквантовый обмен



При столкновениях с многоатомной молекулой среды возможно одновременное изменение состояния трех осцилляторов



Здесь С и D — осцилляторы многоатомной молекулы среды.

Вероятность переходов (4) максимальна, если

$$p_1\omega_{AB} = p_2\omega_C + p_3\omega_D.$$

В качестве конкретных смесей газов, в которых происходит почти резонансный обмен колебательными квантами, отметим используемую в лазерной технике смесь углекислого газа или окиси углерода с азотом (частота асимметричных колебаний CO_2 и частоты колебаний CO и N_2 составляют соответственно 2396, 2170 и 2360 см^{-1}) или смесь фтора с азотом (удвоенная частота колебаний F_2 равна 1850 см^{-1}).

Вероятность процессов (2) и (4) обычно быстро уменьшается при увеличении числа квантов $\sum p_i$ (в несколько десятков раз при изменении $\sum p_i$ на единицу). Поэтому из числа возможных резонансных переходов типа (2) и (4) в практическом отношении наиболее интересны (как имеющие не слишком малую вероятность) случаи $\omega_{AB} = \omega_{CD}$, $\omega_{AB} = 2\omega_{CD}$, $\omega_{AB} = 3\omega_{CD}$, $\omega_{AB} = \omega_C + \omega_D$, $\omega_{AB} = \omega_C + 2\omega_D$.

При температурах порядка $\hbar\omega_0/k$ и выше, представляющих интерес при изучении термической диссоциации молекул, единственным достаточно быстрым процессом по сравнению с колебательными переходами (1) является одноквантовый обмен (3). Многочисленные экспериментальные данные и теоретические расчеты свидетельствуют о том, что при условиях, близких к резонансным, эффективное время одноквантового обмена (3) значительно меньше времени колебательной релаксации (см. [19, 20, 50, 58, 65, 66, 96]). Одноквантовый обмен (3) осуществляется весьма быстро в любом однокомпонентном молекулярном газе или в смеси с близкими частотами осцилляторов.

Теоретическое выражение для вероятности процесса (3) отличается от формулы (2.3) лишь тем, что в предэкспоненциальный множитель входит не один матричный элемент V_n , а произведение $V_n V_j$. Кроме того, частота перехода всюду, за исключением формулы для V_n , заменяется на модуль разности $|\omega_n - \omega_j|$ [66]. В соответствии с этим в случае малой разности $|\omega_n - \omega_j|$ константа скорости обмена колебательными квантами в экзотермическом направлении процесса определена, согласно (2.14) и (2.16а), формулой

$$k_{n+1, n}^{j, j+1} = \nu_0 \frac{8\mu k T r_{\text{эф}}^2}{\hbar^2} V_n^2 V_j^2 \text{ch}^{-2}(0, 6\bar{\xi}_{nj}), \quad (10.2)$$

$$\bar{\xi}_{nj} \equiv \pi r_{\text{эф}} \omega_{nj} / \bar{\nu} < 3, \quad \omega_{nj} \equiv |\omega_n - \omega_j|,$$

где в гармоническом приближении (2.4)

$$V_n^2 V_j^2 = (n+1)(j+1) V^4, \quad V^2 = \hbar \lambda^2 / (2m\omega_0 r_{\text{эф}}^2). \quad (10.3)$$

В однокомпонентном двухатомном газе гомоядерных молекул $\lambda^2 = 1/4$, $m = \mu/2$.

Любой обмен квантами типа (2) с фиксированными единственными значениями чисел p_1 и p_2 сам по себе не может привести к полному термодинамическому равновесию, потому что в таком процессе остается неизменной определенная комбинация чисел колебательных квантов¹ N_{AB} и N_{CD} , а именно

$$\tilde{N} \equiv N_{AB}/p_1 + N_{CD}/p_2 = \text{const.} \quad (10.4)$$

Однако если этот обмен является быстрым по сравнению с колебательными переходами (1) и с другими процессами типа (2), (4) (с другими значениями p_1, p_2, p_3), то задолго до установления полного термодинамического равновесия наступает частичное равновесие, выражающееся в том, что скорости рассматриваемого быстрого процесса (2) в прямом и обратном направлениях становятся равными. Условимся называть такое состояние системы осцилляторов квазиравновесным.

Вторая, значительно более длительная, стадия релаксации и диссоциации происходит в квазиравновесной системе. Наличие колебательного квазиравновесия, как будет показано далее, дает возможность сильно упростить количественное описание системы. Упрощение состоит в том, что при квазиравновесии полная система дифференциальных уравнений, описывающих изменение заселенностей всех колебательных уровней, сводится к одному дифференциальному или алгебраическому уравнению (соответственно для нестационарного и стационарного состояний релаксирующего и диссоциирующего газа) для сохраняющейся в быстром процессе (2) величины $\tilde{N}$. При этом функция распределения заселенности колебательных уровней и другие статистические характеристики состояния колебательной подсистемы выражаются через $\tilde{N}$. Квазиравновесие, к которому приводит одноквантовый обмен (3), рассматривается в следующем параграфе. Как уже отмечалось, на фоне именно этого квазиравновесия протекает реакция термической диссоциации.

§ 11. Квазиравновесное распределение колебательной энергии.

Граница квазиравновесного распределения²

Вычислим функцию распределения энергии групп осцилляторов AB и CD, к которому приводят одноквантовые процессы (3) (см. § 10). Осцилляторы могут быть как гармоническими, так и ангармоническими. В соответствии с интересующей нас задачей предположим, что поступательное и вращательное движения осцилляторов молекул характеризуются общей температурой T . В изучаемой квазиравновесной статистической системе, кроме энергии и массы, согласно (10.4), есть еще один интеграл движения $\tilde{N} = N_{AB} + N_{CD}$. Будем рассматривать любой квант осцилляторов AB или CD как одну квазичастицу. В таком представлении инте-

¹ Если осциллятор находится на n -м колебательном уровне, то он заселен n колебательными квантами.

² В параграфе излагаются результаты работ [30, 31].

грал движения $\tilde{N}$ интерпретируется как закон сохранения полного числа квазичастиц.

Это позволяет сразу же написать функцию распределения осцилляторов по энергии и числу квазичастиц (большое каноническое распределение Бозе [37])

$$\omega_{\tilde{N}, i} = \Omega^{-1} \exp [(\tilde{N}\bar{\mu} - \varepsilon_{\tilde{N}, i})/kT], \quad (11.1)$$

где $\bar{\mu}$ — химический потенциал квазичастиц; $\varepsilon_{\tilde{N}, i}$ — уровни энергии системы осцилляторов при заданном значении $\tilde{N}$; Ω^{-1} — нормировочная постоянная. Распределение (11.1) справедливо для любой подсистемы, в том числе и для одного осциллятора. Значения энергии и числа квазичастиц одного осциллятора взаимозависимы. Если, например, осциллятор АВ заселен n квазичастицами, то это означает, что он заселен n квантами. Иными словами, его энергия равна ε_n^{AB} (n — номер колебательного уровня). Таким образом, функция распределения для одного осциллятора имеет вид

$$\omega_n^L = \Omega_L^{-1} \exp [(n\bar{\mu} - \varepsilon_n^L)/kT], \quad (11.2)$$

$$\Omega_L = \sum_n \exp [(n\bar{\mu} - \varepsilon_n^L)/kT], \quad L = AB, CD.$$

Функция распределения системы (11.1) равна, очевидно, произведению функций (11.2) всех осцилляторов.

Формулу (11.2), представленную в виде

$$x_n = x_0 \exp (-n\gamma - \varepsilon_n/kT), \quad \gamma \equiv -\bar{\mu}/kT, \quad (11.3)$$

принято называть распределением Тринора по имени одного из авторов работы [102], в которой эта формула получена путем анализа системы кинетических уравнений для x_n .

Приведем еще один простой вывод распределения (11.2). Процессы обмена колебательными квантами (3) осуществляются путем столкновений, причем исходные координаты и импульсы, характеризующие поступательное и вращательное движения частиц, распределены равновесно (по Гиббсу) с температурой T . Поэтому из принципа детального равновесия следует, что равновесие реакций (3) имеет место при условии

$$\frac{x_{i+1}x_j}{x_i x_{j+1}} = \exp \left(\frac{\Delta \varepsilon_j - \Delta \varepsilon_i}{kT} \right), \quad \Delta \varepsilon_l \equiv \varepsilon_{l+1} - \varepsilon_l, \quad l = i, j,$$

или в другом обозначении

$$f_i - f_j = \Delta \varepsilon_i - \Delta \varepsilon_j, \quad f_l \equiv kT \ln (x_l/x_{l+1}), \quad l = i, j. \quad (11.4)$$

Соотношения (11.4) выполняются для всех i и j . Отсюда однозначно следует, что

$$f_i = a + \Delta \varepsilon_i, \quad a = \text{const},$$

т. е.

$$x_{i+1}/x_i = \exp [-(a + \Delta \varepsilon_i)/kT]. \quad (11.5)$$

Распределения (11.2) и (11.5) совпадают, причем $\bar{\mu} = -a$.

При полном термодинамическом равновесии и заданной температуре число квантов в осцилляторе не является независимым параметром. При этом $\bar{\mu} = 0$ и распределения (11.2), (11.3) переходят в распределение Больцмана с температурой T .

В случае гармонического осциллятора $\varepsilon_n = n\hbar\omega_0$ и (11.3) является распределением Больцмана при любом значении $\bar{\mu}$. Распределение Больцмана при этом характеризуется температурой T_v , которая удовлетворяет соотношению

$$\bar{\mu} = \hbar\omega_0 (1 - T/T_v) \quad (11.6)$$

и связана со средней энергией осциллятора $\bar{\varepsilon}$ термодинамической формулой

$$\hbar\omega_0/kT_v = \ln(1 + \hbar\omega_0/\bar{\varepsilon}). \quad (11.7)$$

Найдем явное выражение $\bar{\mu}$ при заданном значении средней энергии ангармонического осциллятора $\bar{\varepsilon}$ и температуре T поступательно-вращательного движения. Для этого воспользуемся тем, что при $\bar{\varepsilon} \ll D$ колебательная статистическая сумма двухатомной молекулы мало отличается от статистической суммы гармонического осциллятора, т. е.

$$z^v \approx \frac{1}{1 - \exp[(\bar{\mu} - \hbar\omega_0)/kT]}, \quad \bar{\varepsilon} \approx \frac{\hbar\omega_0}{\exp[(\hbar\omega_0 - \bar{\mu})/kT] - 1}. \quad (11.8)$$

В приближении (11.8) параметр $\bar{\mu}$ определяется соотношением (11.6), и распределение (11.3) имеет вид

$$x_n = x_0 \exp \left[\frac{n\hbar\omega_0}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_v} \right) - \frac{\varepsilon_n}{kT} \right], \quad (11.9)$$

где T_v — температура гармонического осциллятора, определенная формулой (11.7). Абсолютная погрешность $\bar{\mu}$ в этом приближении имеет порядок величины постоянной ангармоничности x_e , входящей в выражение для энергии колебательного уровня молекулы (4.20). Можно показать, что с точностью до членов более высокого порядка по x_e

$$\frac{\bar{\mu}}{kT} = \frac{\hbar\omega_0}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_v} \right) + 2x_e \left(\frac{2\bar{\varepsilon}}{\bar{\varepsilon}(T)} - 1 \right). \quad (11.10)$$

Значения постоянной ангармоничности x_e обычно составляют менее 0,01 (см. § 4, данные о x_e).

Таким образом, поправка к $\bar{\mu}$ первого приближения (11.6) очень мала. Заселенность верхних колебательных уровней изменяется при учете поправки к $\bar{\mu}$ значительно сильнее. В соответствии с (11.3) и (11.10) имеем

$$x_n = x_0 \exp \left[\frac{n\hbar\omega_0}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_v} \right) - \frac{\varepsilon_n}{kT} + 2x_e n \left(\frac{2\bar{\varepsilon}}{\bar{\varepsilon}(T)} - 1 \right) \right]. \quad (11.11)$$

Тем не менее поправочный множитель

$$\exp \left[2x_e n \left(\frac{2\bar{\varepsilon}}{\bar{\varepsilon}(T)} - 1 \right) \right] \quad (11.12)$$

по порядку величины не отличается от единицы даже для значений n , равных нескольким десяткам. (В процессе диссоциации $\bar{\varepsilon} \ll \bar{\varepsilon}(T)$.)

Еще меньшая поправка к $\bar{\mu}$ и x_n [вовсе исчезающая при $\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}(T)$] получается, если в первом приближении вместо (11.6) принять

$$\bar{\mu} = \hbar\omega_0 (1 - T/T_a),$$

где T_a — температура ангармонического осциллятора, имеющего при больцмановском распределении энергию $\bar{\varepsilon}$. При этом в следующем приближении

$$\frac{\bar{\mu}}{kT} = \frac{\hbar\omega_0}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_a} \right) - 4x_e \left(1 - \frac{\bar{\varepsilon}}{\bar{\varepsilon}(T)} \right).$$

Учитывая (11.7), формулу (11.11) можно записать в виде

$$x_n = x_0 \frac{(1 + \hbar\omega_0 \bar{\varepsilon}(T))^n}{(1 + \hbar\omega_0 \bar{\varepsilon})^n} \exp \left[-\frac{\varepsilon_n}{kT} + 2x_e n \left(\frac{2\bar{\varepsilon}}{\bar{\varepsilon}(T)} - 1 \right) \right], \quad (11.13)$$

$$x_0 = \frac{1}{z^v} = \left(\frac{\bar{\varepsilon}}{\hbar\omega_0} + 1 \right)^{-1}.$$

Определим также отношение квазиравновесной заселенности уровня n ее равновесному значению

$$x_n(T) = x_0(T) e^{-\Theta_n} \equiv \frac{1}{z^v(T)} e^{-\Theta_n}. \quad (11.14)$$

Из (11.11) и (11.14) следует

$$\frac{x_n}{x_n(T)} = \frac{z^v(T)}{z^v(T_v)} \exp \left[\frac{n\hbar\omega_0}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_v} \right) + 2x_e n \left(\frac{2\bar{\varepsilon}}{\bar{\varepsilon}(T)} - 1 \right) \right]. \quad (11.15)$$

С точностью до близкого к единице множителя (11.12) выражение (11.15) формально совпадает с выражением для гармонического осциллятора. Существенно, однако, что величина $\exp(-n\hbar\omega_0/kT)$ и пропорциональная ей заселенность x_n при энергиях колебаний, близких к диссоциационному порогу D , для ангармонического осциллятора (молекулы) значительно больше, чем для гармонического.

Распределение (11.11) справедливо при условии быстрого обмена колебательными квантами по отношению к процессам колеба-

тельного возбуждения (1). Это условие обычно хорошо выполняется для колебательных уровней с малыми номерами n , вносящих основной вклад в колебательную энергию молекулы (исключая случаи столкновения с легкими частицами, например, с молекулами водорода). Если условие быстрого обмена колебательными квантами удовлетворяется при малых амплитудах колебаний, то для гармонического осциллятора оно справедливо и при любых амплитудах. Однако для реальных молекул вследствие ангармоничности колебаний существует некоторое граничное значение номера колебательного уровня $n = n^*$, выше которого условие быстрого обмена не выполняется, и, следовательно, заселенности уровней не удовлетворяют в процессе колебательной релаксации распределению (11.11).

Для определения границы n^* в газе, содержащем молекулы только одного сорта, сравним вероятность процессов (1) и (3). Усредненная по скоростям теплового движения константа скорости перехода (1) с уровня $n + 1$ на уровень n экспоненциально зависит от величины кванта энергии $\hbar\omega_n$ и выражается формулами (2.14) — (2.16). В соответствии с (2.14)—(2.16) скорость процессов (1) довольно быстро возрастает с увеличением номера колебательного уровня n , т. е. с уменьшением частоты колебаний ω_n . Скорость обмена колебательными квантами, напротив, уменьшается с ростом n . Это связано опять-таки с ангармоничностью колебаний. Константа скорости $k_{n, n+1}^{j+1, j}$ процессов (3) сравнительно велика, если условия столкновений близки к резонансным, т. е. номера колебательных уровней сталкивающихся молекул не слишком различаются. Однако число молекул, находящихся на колебательных уровнях, близких к данному уровню n , экспоненциально падает с увеличением n в соответствии с распределением (11.11).

Усредненная по колебательным состояниям частиц CD (тождественно совпадающих в рассматриваемой задаче с молекулами АВ) константа скорости перехода молекулы АВ с уровня $n + 1$ на уровень n в процессах (3) определяется суммой

$$\sum_j k_{n, n+1}^{j+1, j} x_j \equiv Q_{n, n+1}. \quad (11.16)$$

Распределение x_j дано формулой (11.11). Усредненная константа скорости $Q_{n, n+1}$ быстро уменьшается с ростом n .

Вследствие быстрого и противоположного по направлению изменения констант скоростей $k_{n, n+1}$ и $Q_{n, n+1}$ отношение

$$\varphi \equiv \frac{(N_1 + N_2) k_{n, n+1}}{N_1 Q_{n, n+1}} \quad (11.17)$$

изменяется в узком интервале номеров Δn от $\varphi \gg 1$ до $\varphi \ll 1$; N_1 и N_2 — число молекул АВ и атомов [или других частиц, не участвующих в процессе обмена колебательными квантами (3)] в 1 см^3 соответственно. (Приближенно полагается, что эффектив-

ность молекул и атомов в качестве частицы М в процессах (1) одинакова.)

В случае $\varphi \ll 1$ при колебательной релаксации и диссоциации осуществляется квазиравновесное распределение (11.11). Если же $\varphi \gg 1$, то в процессе колебательной релаксации в соответствующей области энергии поддерживается распределение Больцмана с температурой T поступательного движения. В процессе диссоциации это распределение, как уже отмечалось, нарушается на верхних колебательных уровнях.

Искомая граница квазиравновесного распределения определяется уравнением $\varphi = 1$, которое, согласно (11.16) и (11.17), можно представить в виде

$$\sum_j k_{n, n+1}^{j+1, j} x_j = \left(1 + \frac{N_2}{N_1}\right) k_{n, n+1}. \quad (11.18)$$

Подставляя (2.14), (2.15), (2.18) и (10.2), (10.3) в (11.18), приходим к следующему уравнению для определения ω_{n*} (см.³):

$$\frac{\lambda^2 \hbar}{2m\omega_0^2 \varphi} \sum_j (j+1) x_j \text{ch}^{-2} a_{nj} = 8 \sqrt{\frac{\pi}{3}} \left(1 + \frac{N_2}{N_1}\right) \gamma_n^{1/3} \exp(-3\gamma_n^{1/3}), \quad (11.19)$$

$$a_{nj} \equiv 0,6 \bar{\xi}_{nj} \equiv 0,6 \pi r_{\text{эф}} \omega_{nj} / \bar{v}. \quad (11.20)$$

Учитывая, что основной вклад в сумму (11.19) вносит область малых j , можно положить

$$x_j = \frac{\exp(-j\hbar\omega_0/kT)}{z^v(T_v)}, \quad \omega_{nj} = \omega_{n0} - 2jx_e\omega_0,$$

причем для $n \gg 1$

$$\text{ch}^{-2} a_{nj} = 4 \exp(-2a_{nj}).$$

Это дает

$$\begin{aligned} \sum_j (j+1) x_j \text{ch}^{-2} a_{nj} &= \frac{4}{z^v(T_v)} \exp(-2a_{n0}) \times \\ &\times \sum_j (j+1) \exp\left(-\frac{j\hbar\omega_0'}{kT_v}\right), \quad \omega_0' = \omega_0 \left(1 - \frac{4x_e a k T_v}{\hbar}\right), \\ a &\equiv 0,6 \pi r_{\text{эф}} / \bar{v}. \end{aligned}$$

Кроме того,

$$\sum_j (j+1) \exp\left(-\frac{j\hbar\omega_0'}{kT_v}\right) / z^v(T_v) = \frac{\left[z^v\left(\frac{\omega_0}{\omega_0'}, T_v\right)\right]^2}{z^v(T_v)} \approx \frac{kT_v}{\hbar\omega_0}.$$

³ Из дальнейшего будет видно, что решение уравнения (11.18) находится в области таких значений $\bar{\xi}_{nj}$, где формула (10.2) еще применима.

В результате вместо уравнения (11.19) получаем

$$\frac{\lambda^2 k T_v}{m \omega_0^2 r_{\text{эф}}^2} \exp(-2a_{n0}) = 4 \sqrt{\frac{\pi}{3}} \left(1 + \frac{N_2}{N_1}\right) \gamma_n^{1/2} \exp(-3\gamma_n^{1/2}). \quad (11.21)$$

Вводя обозначение $\alpha_n \equiv \omega_n/\omega_0$ и замечая, что, согласно (2.14а) (2.17) и (11.20),

$$\frac{kT}{m \omega_0^2 r_{\text{эф}}^2} = \frac{\mu}{m} \frac{\pi^2 \alpha_n^2}{2 \gamma_n^2}, \quad 2a_{n0} = 0,6 \sqrt{\pi} (1 - \alpha_n) \gamma_0,$$

получаем из (11.21) окончательно ⁴

$$\exp[3(\alpha_n \gamma_0)^{1/2} - 0,6 \sqrt{\pi} (1 - \alpha_n) \gamma_0] = \frac{4}{\pi^2 \lambda^2} \frac{m}{\mu} \left(1 + \frac{N_2}{N_1}\right) \alpha_n^{1/2} \gamma_0^{1/2}. \quad (11.22)$$

Трансцендентное уравнение (11.22) определяет зависимость α_n от γ_0 . Эта зависимость имеет один и тот же вид для газов, характеризующихся одинаковыми или близкими значениями параметра $m/\mu \lambda^2$. Другие конкретные молекулярные параметры и температура входят только в выражение для γ_0 [см. уравнение (2.14а)]. Решение $\alpha_n = \alpha_{n*}$ уравнения (11.22) при различных отношениях чисел атомов (N_A) и молекул (N_M) для случая $m/\mu = 1/2$, $\lambda = 1/2$ (гомоядерные молекулы) приведено в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость α_{n*} от параметра адиабатичности $\gamma_0^{1/2}$ и от концентрации молекулярной компоненты

N_A/N_M	α_{n*}				
	$\gamma_0^{1/2} = 7$	6	5	4	$\gamma_0^{1/2} = 3$
0	0,72	0,73	0,75	0,76	0,77
1	0,74	0,76	0,78	0,81	0,84
2	0,75	0,78	0,80	0,84	0,88
3	0,79	0,82	0,86	0,93	1,0

Важной особенностью решения является то, что величина α_{n*} , а следовательно, и граничный номер колебательного уровня n^* очень слабо зависят от γ_0 и еще значительно слабее — от температуры, которая изменяется в интервале $3 < \gamma_0^{1/2} < 7$ примерно в 13 раз. Отметим, что неравенствам $3 < \gamma_0^{1/2} < 7$ соответствует практически весь диапазон изменения температуры, в кото-

⁴ В неэкспоненциальном слагаемом (11.22) опущен близкий к единице множитель $\sqrt{\pi/3}$ и пренебрегается отличием T_v от T .

ром при термической диссоциации возможно отличие рассматриваемого квазиравновесия от полного колебательного равновесия.

Из данных, приведенных ниже, видно, что уменьшение числа молекул в процессе диссоциации в 2—3 раза мало сказывается на положении границы квазиравновесного распределения (если вероятности колебательных переходов $P_{n,n+1}$ при столкновениях с молекулами и атомами имеют одинаковый порядок величины). Слабое изменение положения границы при значительной вариации N_2/N_1 указывает также на то, что решение уравнения (11.22) мало чувствительно к изменению предэкспоненциальных множителей в выражениях (2.14) и (10.2) для констант скорости $k_{n,n+1}$ и $k_{n,n+1}^{j+1,j}$.

Номера колебательных уровней n^* , соответствующие найденным значениям α_{n^*} , определяются формулой

$$n^* = \frac{1}{2x_e} (1 - \alpha_{n^*}),$$

которая следует из разложения (4.20) при условии $2x_e \gg 3y_e n^*$ (это неравенство выполняется при $\alpha_{n^*} > 0,5$).

Числа n^* в отличие от α_{n^*} зависят при заданной величине γ_0 от других молекулярных параметров. Ниже приведены значения n^* для ряда молекул, соответствующие $\alpha_{n^*} = 0,73$, и указаны отношения $n^* \hbar \omega_0$ к энергии диссоциации ⁵:

	H ₂	N ₂	O ₂	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
n^*	5	23	18	10	28	41	47
$n^* \hbar \omega_0 / D$	0,6	0,7	0,7	0,7	0,8	0,8	0,8

Видно, что величина $n^* \hbar \omega_0$ на 20—40 % меньше энергии диссоциации. Отметим, что энергия уровня n^* примерно на 20 % меньше, чем $n^* \hbar \omega_0$. Например, для осциллятора Морзе при $\alpha_{n^*} = 0,73$ отношения $n^* \hbar \omega_0 / D$ и ε_{n^*} / D соответственно равны 0,54 и 0,46.

§ 12. Двухтемпературная константа скорости диссоциации

Если по каким-либо причинам в начальный момент времени температуры поступательно-вращательных и колебательной подсистем T и T_v различны, то выравнивание этих температур происходит за время порядка времени колебательной релаксации. Значительно более длительное существование квазиравновесия с разными температурами T и T_v возможно лишь при наличии достаточно сильных источников возмущения, внешних по отношению к колебательной и поступательной подсистемам. Таким источником может быть, например, ИК-излучение оптического квантового генератора, резонансное с молекулярными колебаниями.

⁵ Использовались данные о частотах колебаний, энергиях диссоциации и постоянных ангармоничности x_e , приведенные в справочнике [62].

При достаточно высоких температурах сильным возмущением колебательного и поступательного движений является необратимая реакция диссоциации. В изолированной системе энергия, необходимая для реакции, черпается из колебательной и поступательно-вращательных подсистем. Фактические значения температур T и T_v определяются в необратимом процессе диссоциации рядом факторов: начальными данными, отношением констант скоростей реакции и колебательной релаксации, теплоемкостями подсистем и относительным вкладом каждой подсистемы в энергию диссоциации. В свою очередь константа скорости диссоциации зависит от T и T_v . Таким образом, процессы колебательной релаксации и диссоциации при высоких температурах взаимосвязаны и описываются неразделяющейся системой уравнений. Для решения такой системы нужно знать зависимость константы скорости диссоциации от T и T_v .

В приближении быстрого обмена колебательными квантами для всех уровней вплоть до $\epsilon = D$ [без учета диссоциации с нижних колебательных уровней (см. § 6)] искомая двухтемпературная константа скорости диссоциации выражается в виде [28, 40]

$$k(T, T_v) = \bar{k}(T, T) \frac{z^v(T)}{z^v(T_v)} \exp \left[\frac{D}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_v} \right) \right]. \quad (12.1)$$

Здесь $\bar{k}(T, T)$ — константа скорости диссоциации, вычисленная при условии $T_v = T$ (с равновесной заселенностью верхних колебательных уровней).

Диссоциация с нижних уровней легко может быть учтена в (12.1) в приближении $T_v = T$. Для этого достаточно подставить в (12.1) константу скорости $\bar{k}(T, T)$, вычисленную с учетом диссоциации со всех уровней при условии их равновесной заселенности [равновесная теория (см. § 3)]. (Для диссоциации с нижних колебательных уровней небольшое различие между T и T_v не столь существенно, как для диссоциации с уровней $\epsilon_n \approx D$.)

Для реальных молекулярных осцилляторов понятие колебательной температуры, отличной от температуры поступательного и вращательного движений T , имеет смысл лишь для уровней, расположенных ниже границы квазиравновесного распределения n^* (см. § 11). Эта граница расположена сравнительно далеко от порога диссоциации, так что одноступенчатые процессы диссоциации происходят преимущественно с уровней $n > n^*$, где процессы обмена колебательными квантами не играют существенной роли. Следовательно, в случае $T_v \neq T$ распределение заселенностей при $n > n^*$ и константа скорости диссоциации с точностью до постоянного (не зависящего от номера n) множителя такие же, как и при $T = T_v$. Этот множитель равен $x_{n^*}(T_v)/x_{n^*}(T)$. Таким образом

$$k(T, T_v) = k(T, T) x_{n^*}(T_v)/x_{n^*}(T).$$

Отсюда, согласно квазиравновесному распределению (11.15),

с точностью до множителя, близкого к единице,

$$k(T, T_v) = k(T, T) \frac{z^v(T)}{z^v(T_v)} \exp \left[\frac{n^* \hbar \omega_0}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_v} \right) \right]. \quad (12.2)$$

Здесь $k(T, T)$ — константа скорости диссоциации при $T_v = T$. Эта константа может быть вычислена так же, как и в случае инертной среды (см. § 6), но при условии равновесной заселенности колебательных уровней, расположенных ниже границы квазиравновесного распределения ($n \leq n^*$).

§ 13. Взаимосвязь процессов колебательной релаксации и диссоциации

Полный набор уравнений, описывающих кинетику термической диссоциации, должен включать в себя уравнения для определения температур равновесных подсистем. В двухтемпературной системе такими уравнениями являются уравнение колебательной релаксации (с учетом затрат энергии колебательной подсистемы на диссоциацию), устанавливающее связь температуры поступательного и вращательного движений с температурой колебаний, и уравнение, выражающее закон сохранения полной энергии. При наличии внешних источников последнее уравнение включает и энергию источников. При заданной температуре поступательного и вращательного движений температура колебаний T_v и скорость диссоциации определяются следующими уравнениями [28]⁶:

$$\frac{d\varepsilon(T_v)}{dt} = \frac{\varepsilon(T) - \varepsilon(T_v)}{\tau_0} N + [\bar{D} - \varepsilon(T_v)] \frac{d\alpha}{dt}, \quad (13.1)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = -k(T, T_v) \alpha N + k_r (1 - \alpha)^2 N^2, \quad (13.2)$$

$$\varepsilon(a) = \hbar \omega_0 / [\exp(\hbar \omega_0 / a) - 1], \quad a = T, T_v.$$

Здесь N — число частиц в единице объема; τ_0/N — время колебательной релаксации; k_r — константа скорости рекомбинации; α — отношение числа молекул к их числу в недиссоциированном газе; $\bar{D}$ — средняя колебательная энергия, расходуемая на один акт диссоциации. С точностью до диссоциации с нижних колебательных уровней $\bar{D} = \varepsilon_{n^*}$ [30]. В гармоническом приближении $\varepsilon_{n^*} = D$ [28]. Слагаемые уравнения (13.1), пропорциональные $\varepsilon(T_v) - \varepsilon(T)$ и $D - \varepsilon(T_v)$, описывают изменение колебательной энергии молекулы, обусловленное соответственно колебательной релаксацией и диссоциацией.

Если температура T постоянна или характерное время ее изменения, вызванное какими-либо причинами, кроме колебательной релаксации, велико по сравнению с τ_0/N , то процесс колебательной релаксации и диссоциации можно расчленить на стадию

⁶ Уравнение баланса колебательной энергии типа (13.1) сформулировано в [90].

выхода на квазистационарный режим, в течение которой температура колебаний изменяется от начального значения до значения T_v , определяемого уравнениями (13.1) и (13.2) при условии

$$\frac{d\varepsilon(T_v)}{dt} = 0, \quad (13.3)$$

и на квазистационарную стадию диссоциации, для описания которой в соответствии с (13.3) в левую часть уравнения (13.1) следует подставить нуль.

В квазистационарной стадии реакции температуру T можно рассматривать как параметр, каждому значению которого вдали от диссоциационного равновесия (где можно не учитывать рекомбинацию) соответствует свое значение T_v , а следовательно, и $k(T, T_v)$.

Для определения зависимости T_v и $k(T, T_v)$ от T подставим (13.2) в (13.1) и выразим $k(T, T_v)$ в явном виде через температуры T и T_v с помощью формулы (12.2). При этом получается уравнение для T_v , которое вдали от диссоциационного равновесия имеет вид

$$\frac{d\varepsilon(T_v)}{dt} = \frac{\varepsilon(T) - \varepsilon(T_v)}{\tau_0} N - Nk(T, T)(\bar{D} - \varepsilon(T_v)) \frac{z^v(T)}{z^v(T_v)} \exp \frac{\varepsilon_{n^*}}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_v} \right). \quad (13.4)$$

Принимая во внимание, что значения τ_0 и $k(T, T)$ известны в лучшем случае с точностью до множителя 1,5—2 и что в практически интересной области температур ⁷

$$\varepsilon_{n^*} > kT, \quad \varepsilon(T) \approx kT, \quad \varepsilon(T_v) \approx kT_v,$$

уравнение (13.4) можно представить в виде

$$\frac{dT_v}{dt} = \frac{T - T_v}{\tau_0} N - Nk(T, T) \frac{\bar{D}}{k} \frac{T}{T_v} \exp \left[\frac{\varepsilon_{n^*}}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_v} \right) \right]. \quad (13.5)$$

Введем безразмерные переменные $x = \varepsilon_{n^*}/kT$ и $y = T_v/T - 1$. В этих переменных, согласно (13.3) и (13.5), связь между T и T_v в квазистационарном режиме диссоциации определяется трансцендентным уравнением

$$-y = xk(T, T) \tau_0 \exp [xy/(1 + y)]. \quad (13.6)$$

Отличие T_v от T обусловлено тем, что энергия колебаний расходуется на диссоциацию и не успевает в процессе реакции полностью восстанавливаться до равновесной. Характерное время реакции при $T_v = T$ уменьшается с ростом температуры значи-

⁷ Из дальнейших расчетов будет видно, что T_v/T и $k(T, T_v)/k(T, T)$ заметно отличаются от единицы при столь высоких температурах, при которых погрешность классического приближения для зависимости статистической суммы и энергии осциллятора от температуры мала по сравнению с указанной неопределенностью τ_0 и $k(T, T)$.

тельно сильнее, чем время колебательной релаксации. Поэтому отличие T_v от T становится заметным лишь при достаточно высоких температурах. Границу области существенного отклонения отношения $k(T, T_v)/k(T, T)$ от единицы можно найти из уравнения (13.6), не решая его численно. Отношение $k(T, T_v)/k(T, T)$ равно $\exp[xy/(1+y)]$, и, следовательно, искомая граница определяется условием

$$-xy/(1+y) \approx 1. \quad (13.7)$$

Нетрудно показать, что в окрестности границы выполняются неравенства

$$x \gg 1 \gg |y|. \quad (13.8)$$

Из (13.6) — (13.8) получаем для рассматриваемой границы $\tau_0 k(T, T) x^2 \approx 1$.

$$(13.9)$$

Таким образом, отношение $k(T, T_v)/k(T, T)$ начинает существенно отличаться от единицы не при условии равенства времен колебательной и химической релаксации

$$\tau_0 k(T, T) \approx 1,$$

а при значительно более жестком условии (13.9). Наличие множителя x^2 в критерии (13.9) обусловлено тем, что при каждом акте диссоциации теряется колебательная энергия, примерно в x раз большая средней энергии колебаний, и что малое относительное изменение температуры колебаний $\Delta T_v/T$ приводит к изменению константы скорости диссоциации в $x\Delta T_v/T$ раз.

Уравнение (13.6) при заданном значении $k(T, T)$ τ_0 легко решается численно. Для сохранения возможной общности дальнейших результатов подставим в (13.6) теоретические выражения τ_0 и $k(T, T)$ (см. § 2, 6):

$$\tau_0 = C \exp(3\gamma_0^{2/3}), \quad (13.10)$$

$$k(T, T) \approx k(T) = A \exp(-x), \quad (13.11)$$

пренебрегая слабой температурной зависимостью предэкспоненциальных множителей C и A ; γ_0 определено формулой (2.14а). Используя приближенное соотношение $2\omega_0^2 r_{эф}^2 m \approx D$ и принимая во внимание, что в однокомпонентном двухатомном газе $2m = \mu$, из (13.10) и (2.14а) получаем

$$\tau_0 = C \exp(\beta x^{1/3}). \quad (13.12)$$

Параметры C и β могут быть в каждом конкретном случае определены по экспериментальным данным. Обработка экспериментальных данных о временах колебательной релаксации кислорода, азота [72] и окиси углерода [106] с точностью до множителя 1,5—

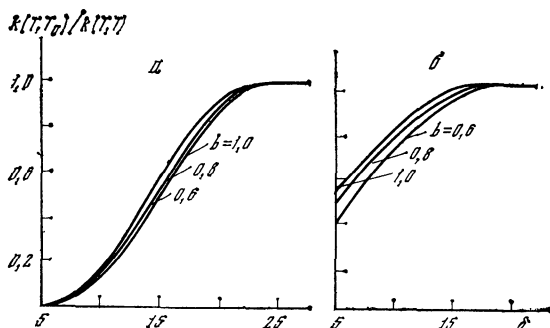


Рис. 3 Зависимость отношений $k(T, T_v)/k(T, T)$ (а) и T_v/T (б) от $\delta \equiv D/kT$ для значений $b = 0,6, 0,8, 1,0$ ($b \equiv \varepsilon_{n*}/D$)

3,0 приводит (см. [28]) к выражению

$$\tau_0 = 10^{-10} \exp(2,9x^{1/3}) \text{сек.}$$

Уравнение (13.6) с учетом (13.11) и (13.12) принимает вид

$$-y = ACx \exp[-x/(y+1) + \beta x^{1/3}]. \quad (13.13)$$

Результаты решения уравнения (13.13) со значениями параметров $A = 3,7 \cdot 10^{-9} \text{ сек}^{-1}$, $C = 2,7 \cdot 10^9 \text{ сек}$, $\beta = 2,9$ приведены на рис. 3, а и б. Слабая зависимость $k(T, T_v)/k(T, T)$ и T_v/T от параметра ε_{n*}/D означает, что погрешность исходных данных о положении границы квазиравновесного распределения в данной задаче мало существенна. Погрешность произведения AC приводит примерно к вдвое меньшей погрешности $k(T, T_v)/k(T, T)$ [28, 30].

Как видно из рис. 3, а, отношение $k(T, T_v)/k(T, T)$ становится значительно меньшим единицы при увеличении температуры газа начиная с $\delta \approx 17 \div 20$. Этот результат согласуется с общим критерием (13.9).

Найденная температурная зависимость отношения константы скорости диссоциации к ее значению при $T_v = T$ объясняет тот факт, что при обработке экспериментальных данных о константах скорости диссоциации однокомпонентного газа в форме

$$k(T) \sim T^{-n} e^{-\delta}$$

в области высоких температур ($\delta \lesssim 17 \div 20$) обычно получаются значительно большие показатели степени n , чем при низких температурах (см., например, [24, 42] и § 17).

Подчеркнем, что рассматриваемый высокотемпературный эффект $T_v \neq T$ связан с нарушением равновесия на нижних колебательных уровнях ($n < n^*$). Что касается верхних уровней, то они в необратимом процессе диссоциации заселены неравновесно и при более низких температурах, при которых $T_v = T$. Это учитывается при вычислении $k(T)$ (см. § 4—6).

В заключение покажем, что за время установления квазистационарного режима в быстро нагретом газе, в котором к моменту начала колебательной релаксации $T_v \ll T$, концентрация молекулярной компоненты α меняется не более чем в $\exp(-y/x)$ раз. Величина α , равная вначале единице, в момент времени τ , согласно (13.2), равна $\exp\left(-\int_0^\tau Nk(T, T_v) dt\right) > \exp(-Nk(T, T_v)\tau)$.

Но, согласно (13.6), $Nk(T, T_v)\tau = -y/x$. Это значит, что при $x \gg 1$ (при этом тем более $-x/y \gg 1$) относительная доля газа, диссоциирующего в переходном процессе⁸, пренебрежимо мала и диссоциация в основном происходит в квазистационарном режиме (13.3).

§ 14. Диссоциация в ударной волне

Зона колебательной и химической релаксации

Диссипативные процессы вязкости, теплопроводности, диффузии, вращательной, колебательной и химической релаксации происходят в некотором органическом слое ударной волны. Газодинамические величины, характеризующие однородное стационарное течение по обе стороны от этого слоя, связаны известными уравнениями сохранения массы, импульса и энергии:

$$\rho_1 u_1 = \rho_2 u_2, \quad (14.1)$$

$$p_1 + \rho_1 u_1^2 = p_2 + \rho_2 u_2^2, \quad (14.2)$$

$$H_1 + u_1^2/2 = H_2 + u_2^2/2. \quad (14.3)$$

Здесь ρ, u — плотность и скорость газа в системе координат фронта ударной волны соответственно; H — энтальпия единицы массы; p — давление. Индексы 1 и 2 относятся соответственно к областям течения перед диссипативным слоем и за ним. По абсолютной величине u_1 совпадает со скоростью ударной волны в лабораторной системе координат (предполагается, что газ перед волной неподвижен в лабораторной системе).

Что касается самого диссипативного слоя, то к нему уравнения (14.1) — (14.3), вообще говоря, неприменимы, поскольку в них не учтены явления переноса — вязкость, теплопроводность и диффузия. Однако эти явления существенны лишь в той относительно малой части диссипативного слоя, именуемой скачком уплотнения, или вязким скачком, в которой устанавливается новое распределение Максвелла и происходит вращательная релаксация. Вследствие того что времена колебательной и химической релаксации очень велики по сравнению со средним временем свободного пробега частиц, градиенты газодинамических величин, обусловленные колебательной и химической релаксацией, и пропорциональные им тепловой, «вязкий» и диффузионный потоки малы (их сравнительный вклад в суммарные потоки порядка отношения

⁸ Кинетика заселения колебательных уровней и диссоциации в процессе выхода на квазистационарный режим исследовалась теоретически в [21]

свободного пробега к ширине зоны колебательной или химической релаксации). Поэтому уравнения (14.1) — (14.3) пригодны и для описания зоны колебательной и химической релаксации. При этом индекс 2 может быть отнесен к любому сечению трубки тока за скачком уплотнения.

Уравнения (14.1) — (14.3) вместе с уравнениями колебательной релаксации и химической кинетики, а также с данными о состоянии газа перед волной и об интенсивности волны полностью определяют структуру релаксационной зоны за скачком уплотнения. Скорость изменения газодинамических и термодинамических переменных в зоне химической релаксации, и в том числе температуры поступательного и вращательного движений T , определяется скоростью диссоциации. Поскольку характерное время диссоциации больше времени колебательной релаксации, диссоциация исходного однокомпонентного или слабо разбавленного инертной компонентой газа в сильной ударной волне происходит в квазистационарном режиме, в котором температура колебаний T_v является функцией T , а константа скорости диссоциации зависит от T и T_v (см. § 12, 13).

Применительно к разреженным газам ($\rho < 100 \rho_0$, ρ_0 — плотность газа в нормальных условиях) уравнения (14.1) — (14.3) допускают значительные упрощения без сколь-нибудь существенной потери точности расчета структуры ударной волны.

В сильной ударной волне в разреженных газах u_1^2 на 2 порядка больше v_2^2 . Это следует из уравнения непрерывности (14.1) и из того, что отношение плотностей ρ_2/ρ_1 для сильной ударной волны в разреженном молекулярном газе по порядку величины равно 10. Таким образом, с погрешностью порядка 1% из (14.3) для разреженных молекулярных газов следует

$$H_2 = H_1 + u_1^2/2, \quad (14.4)$$

т. е. течение молекулярного релаксирующего газа в сильной ударной волне с хорошей точностью является изэнтальпическим. Выражая H_2 в (14.4) через относительные концентрации двухатомных молекул α_{AB} , частиц газа-разбавителя (буферного газа) α_M , атомарных продуктов реакции $\alpha_A = \alpha_B = 1 - \alpha_{AB} - \alpha_M$ и через энтальпии индивидуальных компонент, зависящих только от температур T и T_v , приходим к уравнению

$$\begin{aligned} &\alpha_{AB}H_{AB}(T, T_v) + \alpha_M H_M(T) + (1 - \alpha_{AB} - \alpha_M) \times \\ &\times [H_A(T) + H_B(T) + D] = \text{const.} \end{aligned} \quad (14.5)$$

Значение константы, равное $H_1 + u_1^2/2$, определяется состоянием газа перед волной и интенсивностью волны.

Другой величиной, изменяющейся мало (на несколько процентов) в релаксационной зоне за скачком уплотнения, является давление газа. Для сильной ударной волны в газе с постоянным отношением теплоемкостей $\gamma \equiv C_p/C_v$ (показатель адиабаты

Пуассона) справедлива формула [38]

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{2\gamma}{\gamma+1} M_1^2, \quad M_1^2 \equiv \frac{u_1^2}{c_1^2} \gg 1, \quad (14.6)$$

c_1 — скорость звука в газе перед волной. Можно показать, что в общем случае переменного γ аналогичная формула имеет вид

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{2\gamma_1}{\gamma_{\text{эф}} + 1}, \quad (14.7)$$

где γ_1 — значение γ для газа перед волной (для двухатомного газа при $kT_1 \ll \hbar\omega_0$ $\gamma_1 = 1,4$); $\gamma_{\text{эф}}$ — эффективный показатель адиабаты, удовлетворяющий соотношению

$$M_0 H = \frac{\gamma_{\text{эф}} R T}{\gamma_{\text{эф}} - 1} \quad (14.8)$$

(по аналогии с соответствующей формулой для идеального газа с постоянным γ); M_0 — молекулярный вес газа.

К моменту начала диссоциации в однокомпонентном двухатомном газе при температурах $kT \gtrsim \hbar\omega_0$

$$M_0 H = 9/2 R T$$

и, согласно (14.8), $\gamma_{\text{эф}} \approx 1,3$. В термодинамически равновесном разреженном диссоциирующем газе в зависимости от температуры и плотности эффективный показатель адиабаты $\gamma_{\text{эф}}$ обычно изменяется в пределах 1,4—1,13 [29]. Отсюда максимальное изменение $\gamma_{\text{эф}}$ в зоне химической релаксации примерно равно 1,3—1,13 = 0,17. При этом, согласно (14.7), максимальное изменение давления в зоне химической релаксации составляет

$$\frac{\Delta p_2}{p_2} \approx \frac{-\Delta \gamma_{\text{эф}}}{\gamma_{\text{эф}} + 1} \approx 0,074. \quad (14.9)$$

Фактическое изменение $\Delta p_2/p_2$ в каждом конкретном случае меньше (14.9) примерно вдвое, и им заведомо можно пренебречь на фоне гораздо большей неопределенности константы скорости диссоциации.

В таком, изобарном, приближении химическая структура ударной волны при заданных начальных данных определяется уравнениями (13.1), (13.2), (12.2) и уравнением состояния идеального газа переменного состава

$$p_2 = N_{2,0} (2 - \alpha_{\text{AB}} - \alpha_{\text{M}}) kT,$$

где $N_{2,0}$ — число частиц в единице объема за скачком уплотнения до начала диссоциации. Начальные данные определяются следующим образом. Энтальпия H_2 при заданном состоянии газа перед волной и заданной скорости волны полностью определена формулой (14.4). Из уравнения (14.5) при $\alpha_{\text{AB}} + \alpha_{\text{M}} = 1$ и $T_0 = T$ находится начальная температура $T_{2,0}$. Затем по формулам (14.8)

и (14.7) последовательно определяется начальное значение эффективного показателя адиабаты $\gamma_{\text{эф}0}$ и давление p_2 . Качественный характер изменения T и T_v в зоне химической релаксации представлен на рис. 4.

Изложенная схема расчета структуры ударной волны, как уже отмечалось, относится к однокомпонентному или не очень сильно разбавленному двухатомному газу ($\alpha_m \leq 0,7 \div 0,8$). При больших разбавлениях обмен колебательными квантами малоэф-

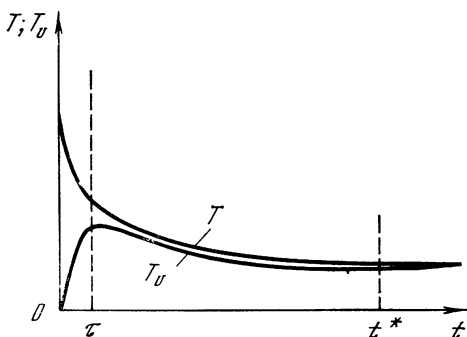


Рис. 4. Качественный характер зависимости T и T_v от времени t в зоне химической релаксации

τ и t^* — времена колебательной релаксации и окончания необратимой реакции

фективен, и колебательную неравновесность нельзя однозначно охарактеризовать температурой колебаний. Однако вклад колебательной энергии диссоциирующих молекул в общий баланс энергии газовой смеси в этом случае невелик. Поскольку, кроме того, колебательная энергия в процессе диссоциации не очень сильно отличается от равновесной (см. § 13, рис. 3, б), в общем балансе энергии газовой смеси колебательную энергию можно считать равновесной, не привнося сколь-нибудь существенной погрешности. В таком приближении для расчета скорости диссоциации в ударной волне вместо уравнений (13.1) и (13.2) достаточно использовать лишь уравнение (13.2), подставив в него выражение константы скорости диссоциации в соответствующей среде без обмена колебательными квантами. Кроме того, в уравнении сохранения энтальпии (14.5) следует положить $T_v = T$. В остальном все сказанное выше относительно диссоциации в собственном газе справедливо и в случае больших концентраций буферного газа.

Наконец, при очень сильном разбавлении буферным газом ($\alpha_m \geq 0,97$) изэнтальпический процесс практически не отличается от изотермического. Вместе с температурой при этом почти не изменяются и все другие термодинамические и газодинамические величины, исключая концентрацию диссоциирующего газа. Иными словами, при очень сильном разбавлении за скачком уплотнения сразу начинается область постоянного течения, и условия протекания реакции, по существу, не отличаются от статических.

Период индукции для реакции диссоциации

Диссоциации за фронтом ударной волны предшествует своеобразный период индукции (так называемое время задержки диссоциации) [41, 107], связанный с переходом распределения колебательной энергии от равновесного (с температурой холодного газа перед фронтом ударной волны) к тому распределению, которое существует в квазистационарной стадии диссоциации за фронтом ударной волны. Наиболее просто период индукции τ_{in} может быть оценен в том случае, когда неравновесная заселенность колебательных уровней характеризуется температурой T_v . Замечая, что при $T_v < T$ изменение двухтемпературной константы скорости диссоциации [формула (12.2)] в основном определяется изменением температуры T_v , находим

$$\frac{k(T, T_v)}{k(T_2, T_{v2})} \approx \exp \left[\frac{\varepsilon^*}{k} \left(\frac{1}{T_{v2}} - \frac{1}{T_v} \right) \right], \quad \varepsilon^* \equiv n^* \hbar \omega_0,$$

где T_{v2} и T_2 — соответственно температуры колебаний и поступательного движения в квазистационарной стадии диссоциации. Если определить τ_{in} как время, отсчитываемое с момента начала колебательной релаксации, в течение которого константа скорости диссоциации $k(T, T_v)$ возрастает от очень малой величины до $k(T_2, T_{v2})/e$, то температура T_v при $t = \tau_{in}$ определяется соотношением

$$\frac{\varepsilon^*}{k} \left(\frac{1}{T_v} - \frac{1}{T_{v2}} \right) = 1. \quad (14.10)$$

Представляя уравнение (13.5), описывающее изменение колебательной температуры, приближенно в виде

$$\frac{dT_v}{dt} = -\frac{T_{v2} - T_v}{\tau},$$

находим

$$\frac{T_v}{T_{v2}} = 1 - \exp(-t/\tau).$$

Отсюда и из (14.10) следует

$$\tau_{in} = \tau \ln(\varepsilon^*/kT_{v2}) \approx \tau \ln(\varepsilon^*/kT). \quad (14.11)$$

Как видно из (14.11), период индукции в основном определяется временем колебательной релаксации τ и слабо (логарифмически) зависит от ε^*/kT . Слабая зависимость τ_{in} от ε^*/kT указывает также на то, что (14.11) может служить удовлетворительной оценкой и в случае диссоциации в среде без обмена колебательными квантами. Наблюдаемая экспериментально задержка диссоциации двухатомных молекул [107] в пределах погрешности измерений согласуется с (14.11).

§ 15. Диссоциация, стимулированная резонансным ИК-излучением лазера

Возбуждение молекул электромагнитным полем является одним из эффективных способов стимулирования химических реакций и изучения динамики элементарных ударных и радиационных процессов. Возможность экспериментальных исследований такого рода значительно расширилась с появлением лазеров, в частности лазеров ИК-диапазона (см. [2—8, 18, 19, 23, 64] и литературу, цитированную в § 33).

Эффективным источником энергии, избирательно взаимодействующим с колебаниями оптически активных гетероядерных молекул, является лазер, настроенный в резонанс с частотой колебательного перехода 0—1:

$$AB_0 + \hbar\omega_0 \rightarrow AB_1. \quad (5)$$

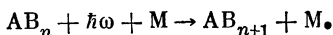
Однако вследствие узости спектра излучения лазера ($\Delta\omega_{\text{л}} \leq 0,01 \text{ см}^{-1}$) и большим по сравнению с $\Delta\omega_{\text{л}}$ ангармонизмом молекулярных колебаний ($\omega_0 - \omega_1 \simeq 10 \text{ см}^{-1}$) поглощение излучения, резонансного по отношению к переходу (5), оказывается далеким от резонансного для других одноквантовых переходов и соответственно настолько слабым, что практически при любой плотности газа им можно пренебречь по сравнению с перераспределением энергии, поглощаемой в процессе (5) путем столкновений. Иными словами, канал фотодиссоциации, образуемый цепью последовательных переходов $AB_n + \hbar\omega_0 \rightarrow AB_{n+1}$, который был бы очень эффективен в системе гармонических осцилляторов, для двухатомного газа практически закрыт. Вероятность бесстолкновительной диссоциации путем одновременного поглощения достаточного числа фотонов (большого $D/\hbar\omega_0$) тоже очень мала [4, 7].

Более эффективными могли бы быть многоступенчатые резонансные переходы с одновременным поглощением небольшого числа фотонов. Однако вследствие малой плотности колебательно-вращательных уровней двухатомной молекулы очень мала вероятность выполнения условий резонанса одновременно для всей цепи таких переходов. Таким образом, столкновения являются необходимой составной частью процесса диссоциации при поглощении двухатомным газом ИК-радиации лазера (здесь имеются в виду процессы, не сопровождающиеся электронным фотовозбуждением или фотодиссоциацией).

Это сильно ограничивает направленность воздействия лазера по отношению к химической реакции и приводит к диссипации энергии — значительная ее часть расходуется не на разрыв химической связи, а на необратимый разогрев газа. Тем не менее диссоциация, стимулированная ИК-излучением лазера, имеет ряд интересных особенностей, которые отличают ее от обычной термической диссоциации.

Механизмом поглощения лазерного излучения при столкновениях, мало чувствительным к расстройке резонанса и в то же вре-

мя сохраняющим направленность воздействия на несколько нижних колебательных уровней, являются радиационные столкновения [8, 64]:



В молекулярных средах, однако, лазерное излучение гораздо эффективнее поглощается в резонансном процессе (5) с последующим перераспределением колебательных квантов.

Рассмотрим качественную картину развития процесса во времени с момента начала облучения исходного холодного газа в непрерывном режиме работы лазера. Будем полагать поглощение

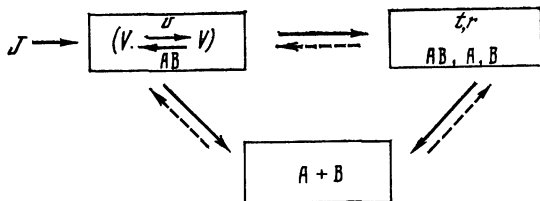


Рис. 5 Схема взаимодействия излучения лазера с подсистемами колебательных (v), поступательных (t) и вращательных (r) степеней свободы молекулы и с атомарными продуктами диссоциации

излучения объемным, газ — теплоизолированным и сохраняющим неизменный объем.

Сразу после включения луча лазера подсистема двух нижних колебательных уровней начинает нагреваться — ее температура ⁹ становится выше температуры остальной части системы. В результате этого возникают необратимые потоки энергии от двухуровневой системы на другие колебательные уровни и в подсистему поступательного и вращательного движений. Нагревание колебательной и поступательно-вращательной подсистем приводит к диссоциации газа.

Схема взаимодействия излучения лазера с подсистемами колебательных (v), поступательных (t) и вращательных (r) степеней свободы и с продуктами диссоциации изображена на рис. 5. Пунктирными стрелками отмечены переходы, существенные на квазиравновесной стадии соответствующего процесса.

Основные качественные черты явления определяются отношениями характерных времен колебательной релаксации τ , обмена колебательными квантами τ_v , диссоциации τ_d и характерным временем нагревания равновесного газа излучением τ_{rad} . Поскольку τ_{rad} обратно пропорционально плотности потока излучения J , а остальные указанные времена обратно пропорциональны газо-

⁹ Любое состояние двухуровневой подсистемы можно, очевидно, всегда охарактеризовать температурой. Для двух уровней осциллятора, заселенности которых равны x_m и x_n ,

$$kT_v = (\epsilon_m - \epsilon_n) / \ln(x_n/x_m).$$

кинетическому числу столкновений ν , наиболее существенным параметром задачи является отношение J/ν .

Если относительная концентрация двухатомного газа порядка единицы, то $\tau \gg \tau_v$. Характерное время диссоциации обычно много больше τ (см. § 13). Таким образом, рассматриваемый процесс характеризуется следующей иерархией времен:

$$\tau_v \ll \tau \ll \tau_d.$$

Если отношение J/ν настолько мало, что

$$\tau_d/\tau_{rad} \ll 1, \quad (15.1)$$

то поглощение излучения приводит, очевидно, просто к термодинамически равновесному нагреву газа. Качественное изменение характера процесса связано с нарушением неравенства (15.1) или других аналогичных неравенств.

Условием равновесного состояния любой релаксирующей величины α является неравенство

$$\frac{d \ln \bar{\alpha}}{dt} \tau_\alpha \ll 1, \quad (15.2)$$

где $\bar{\alpha}$ — равновесное значение α , соответствующее термодинамическим параметрам в момент времени t ; τ_α — время релаксации, характеризующее скорость изменения α при малом отклонении α от $\bar{\alpha}$:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\bar{\alpha} - \alpha}{\tau_\alpha}, \quad |\bar{\alpha} - \alpha|/\bar{\alpha} \ll 1.$$

Для реакции диссоциации $AB = A + B$ равновесное число атомов в единице объема N_A при условии $N_A = N_B$ с точностью до неэкспоненциального множителя пропорционально $\exp(-\delta/2)$. Следовательно,

$$\frac{d \ln N_A}{dt} = \frac{\delta}{2} \frac{d \ln T}{dt}. \quad (15.3)$$

В теплоизолированном термодинамически равновесном газе при постоянном объеме

$$\frac{d \ln T}{dt} \approx J \sigma_{1,0} (x_0 - x_1) \frac{N_{AB}}{C_V T}, \quad (15.4)$$

где $\sigma_{1,0}$ — эффективное сечение поглощения излучения; N_{AB} — число молекул в единице объема; C_V — теплоемкость единицы объема газа (при постоянном объеме). Согласно (15.2) — (15.4), условие химического равновесия при поглощении резонансного ИК-излучения выражается в виде

$$\frac{\delta}{2} \frac{J \sigma_{1,0} (x_0 - x_1)}{Ek} \frac{N_A}{N} \ll 1, \quad (15.5)$$

E — энергия единицы объема газа; N — полное число частиц в единице объема.

В диапазоне τ_{rad} , ограниченного неравенствами

$$\tau \ll \tau_{rad} < \tau_d,$$

предварительный нагрев газа и его диссоциация происходят, так же как и в случае полного термодинамического равновесия, в режиме $T_v = T$. Не останавливаясь на этом малоинтересном случае, перейдем к меньшим временам τ_{rad} :

$$\text{а) } \tau_v \ll \tau_{rad} \lesssim \tau, \quad \text{б) } \tau_{rad} \lesssim \tau_v.$$

В случае а) за время порядка τ_v после начала действия лазера устанавливается квазиравновесное распределение колебательной энергии с температурой $T_v > T$ по всем уровням, расположенным ниже границы n^* (см. §11). Дальнейшая стадия процесса характеризуется возрастанием температуры T_v квазиравновесного распределения и потока энергии J_{vT} из колебательной в поступательно-вращательную подсистему, описываемого уравнением колебательной релаксации. Одновременно с ростом температуры T_v и зависящего от этой температуры отношения x_1/x_0 уменьшается необратимое поглощение излучения. (Максимальное значение x_1/x_0 , которое может быть достигнуто при оптической накачке двухуровневой подсистемы, близко к единице. Подробнее об этом см. § 33.) Рост колебательной температуры прекращается при достижении некоторого значения $T_{v(max)}$ в тот момент, когда поток J_{vT} и необратимо поглощаемый поток излучения становятся равными.

В случае б) квазиравновесное распределение колебательной энергии устанавливается тоже за время порядка τ_v , но температура этого распределения с самого начала близка к $T_{v(max)}$. (Температура $T_{v(max)}$ определяется тем же условием равенства потоков, что и в случае а), но ее численное значение в случае б) больше.) Затем в любом из случаев а) и б) за время порядка τ нагревается подсистема поступательных и вращательных степеней свободы. Этот нагрев сопровождается быстрым возрастанием константы скорости диссоциации, экспоненциально зависящей от температур T и T_v [см. формулу (12.2)] и в энергетическом балансе колебательной и поступательно-вращательной подсистем начинают играть все более заметную роль затраты энергии на диссоциацию. Вследствие этого температура T_v опускается ниже $T_{v(max)}$, а рост температуры T замедляется.

Изменение T_v и T прекращается, когда увеличение энергии подсистемы поступательных и вращательных степеней свободы за счет колебательной релаксации и затраты этой подсистемы на диссоциацию становятся равными. Дальнейшая диссоциация протекает в квазистационарном режиме, в котором вдали от химического «равновесия»¹⁰ температуры T и T_v не меняются (с точностью до эффектов, связанных с зависимостью всех времен релаксации от меняющегося химического состава газа), причем $T < T_v$. Наконец, по мере приближения к химическому «равновесию»,

¹⁰ Имеется в виду химическое равновесие при заданных неравных значениях T и T_v .

отвечающему двухтемпературному состоянию газа, суммарная скорость диссоциации уменьшается вследствие возрастающей интенсивности обратной реакции. Это ведет к уменьшению разности $T_v - T$ и к дальнейшему относительно медленному нагреву газа в целом (нагреву в той мере, в какой лучистые и другие возможные потери компенсируются резонансным поглощением излучения лазера небольшим количеством еще оставшейся молекулярной компоненты).

Численное решение задачи о выходе на квазистационарный режим диссоциации при резонансном возбуждении двухатомного газа ИК-излучением (колебательный переход 0—1) выполнено в [14].

Квазистационарная стадия диссоциации под действием ИК-излучения лазера описывается двумя уравнениями энергетического баланса:

$$Dk(T, T_v)N = J\sigma_{1,0}(x_0 - x_1)N_{AB}, \quad (15.6)$$

$$(D - \varepsilon_n^*)k(T, T_v)N = [\varepsilon(T_v) - \varepsilon(T)]/\tau. \quad (15.7)$$

Уравнением (15.6) учитывается тот факт, что в квазистационарной стадии необратимой реакции диссоциации вся поглощаемая энергия излучения расходует

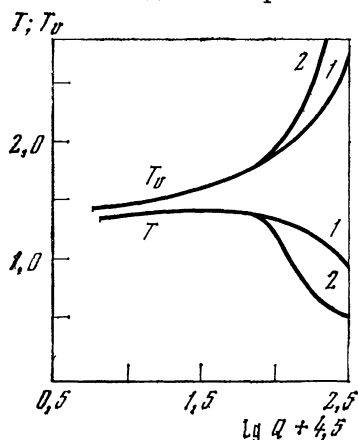


Рис. 6. Зависимость температур T и T_v от Q

1 — $n^* = 14$, $\varepsilon_n^*/\hbar\omega = 10$; 2 — $n^* = 16$; $\varepsilon_n^*/\hbar\omega = 12$

ся на диссоциацию. Уравнение (15.7) выражает равенство энергии, расходуемой поступательно-вращательной подсистемой на диссоциацию и приобретаемой от колебательной подсистемы в процессе колебательной релаксации. В (15.7) учтено, что активация молекул до границы ε_n^* происходит путем обмена колебательными квантами, а выше границы ε_n^* — путем взаимодействия с подсистемой поступательных и вращательных степеней свободы. Следовательно, в общих затратах энергии на диссоциацию молекул, равных D , доля поступательной и вращательной подсистем составляет примерно $D - \varepsilon_n^*$.

Решение системы (15.6), (15.7) для модельной системы двухатомного газа с вариацией интенсивности излучения и входящих в задачу молекулярных параметров в широких пределах получено в [13]. Зависимость температур T и T_v от отношения $Q \equiv J\sigma_{1,0}/\nu$ для вариантов двух безразмерных параметров задачи приведена на рис. 6. В обоих вариантах время колебательной релаксации вычислялось по формуле (13.12) при $\beta = 3$ и $C = \nu_0^{-1}$. Предэкспоненциальный множитель константы скорости диссоциации $k(T,$

T_v) предполагался равным $10 v_0/z(T_v)$. Приведенные на рис. 6 варианты расчетов показывают, что различие температур T_v и T возрастает с увеличением Q , причем T_v является монотонной функцией Q , а функция $T(Q)$ имеет размытый максимум. Для всех вариантов отличие T_v от T становится значительным начиная с $Q = 10^{-3,5}$.

В рассмотренную схему и в уравнения (15.6) и (15.7) не включены тепловые и газодинамические потери, обусловленные взаимодействием облучаемого газа с окружающей средой. Газодинамические потери могут быть исключены выбором сосуда достаточно малого размера. Что касается тепловых потерь при взаимодействии со стенкой сосуда, то в неравновесном режиме, т. е. при $T_v \neq T$, они существенны лишь в сильно разреженном газе, в котором свободная длина пробега молекул l сравнима или больше линейных размеров сосуда d . При $d/l \gg 1$ характерное время теплопередачи много больше времени колебательной релаксации. Поэтому температуру в рассмотренном неравновесном режиме диссоциации нельзя задавать в качестве независимого параметра, связанного с граничным условием на стенке, как это сделано в ряде работ, посвященных диссоциации газа в луче лазера.

В настоящее время возможности экспериментального изучения диссоциации двухатомных молекул, стимулированной ИК-излучением лазера, весьма ограничены. Однако в дальнейшем по мере расширения рабочего диапазона частот ИК-квантовых генераторов экспериментальное изучение такой диссоциации может явиться источником ценных данных о колебательной релаксации и кинетике химических реакций в двухатомном газе, включая и данные о зависимости константы скорости диссоциации от температур T и T_v .

§ 16. Влияние обмена колебательными квантами на скорость диссоциации

Диссоциация в инертной среде (см. § 4—6) и в двухтемпературной среде собственного газа (см. § 11, 12) соответствует двум предельным случаям обмена колебательными квантами — бесконечно медленного и бесконечно быстрого. Второй предельный случай может быть экспериментально реализован лишь приближенно, так как характерное время обмена колебательными квантами при термической диссоциации в той области температур, где T_v заметно отличается от T , меньше времени колебательной релаксации во многих случаях всего лишь на 1—1,5 порядка. Кроме того, характерное время обмена колебательными квантами может быть увеличено путем уменьшения относительной концентрации молекулярной компоненты газовой смеси. Поэтому представляет интерес исследовать константу скорости диссоциации при произвольной интенсивности обмена квантами. В частности, интересно выяснить, приводит ли обмен колебательными квантами при прочих равных условиях обязательно к увеличению константы скорости диссоциации? Нетривиальность последнего вопроса связана с тем,

что квазиравновесие, к которому ведут процессы одноквантового обмена, отлично от термодинамического равновесия и характеризуется при $T_0 < T$ сильным уменьшением заселенности верхних колебательных уровней по сравнению с равновесной заселенностью (см. § 14). Попытка ответить на этот вопрос предпринималась Киффером [88]. В [88] найдено выражение константы скорости диссоциации при заданном числе колебательных квантов в системе, но качественные выводы относительно роли обмена колебательными квантами и количественные результаты ошибочны (см. [32]).

Далее в данном параграфе дается вывод константы скорости диссоциации в лестничном приближении, выраженной через константы скорости одноквантовых колебательных переходов и обмена квантами, и сформулировано уравнение баланса колебательных квантов при произвольной скорости обмена [32]. Анализ этих результатов показывает, что в системе гармонических или любых ангармонических осцилляторов, моделирующих реальные молекулы, обмен колебательными квантами при всех температурах увеличивает константу скорости диссоциации.

Уравнения, определяющие константу скорости диссоциации и стационарное число колебательных квантов

Отнесенное к одной молекуле и к одному партнеру по столкновению в единице объема суммарное число переходов

$$AB_{n-1} + M \rightleftharpoons AB_n + M, \quad (6)$$

$$AB_{n-1} + AB_j \rightleftharpoons AB_n + AB_{j-1} \quad (7)$$

с уровня $n - 1$ на уровень n в единицу времени определяется выражением

$$J_n = (k_{n,n-1} + \sum_{j=1}^d k_{n,n-1}^{j-1,j} x_j) x_{n-1} - (k_{n-1,n} + \sum_{j=0}^{d-1} k_{n-1,n}^{j+1,j} x_j) x_n. \quad (16.1)$$

Константы скорости переходов (6) и (7) определены в § 4 и 10. Эти константы удовлетворяют соотношениям детального равновесия (4.3) и

$$k_{n,n-1}^{j-1,j} = k_{n-1,n}^{j,j-1} \exp(\theta_j - \theta_n),$$

$$\theta_i \equiv \Theta_i - \Theta_{i-1}, \quad i = j, n.$$

В частности,

$$k_{n,n-1}^{0,1} = k_{n-1,n}^{1,0} \exp(\theta_1 - \theta_n) \approx \frac{\bar{q} + 1}{\bar{q}} \exp(-\theta_n) k_{n-1,n}^{1,0}, \quad (16.2)$$

где $\bar{q}$ — равновесное число колебательных квантов одного осциллятора. Основной вклад в суммы (16.1) вносят слагаемые с малыми j , где ангармонизм колебаний незначителен и, следовательно,

$$k_{n-1,n}^{j+1,j} = (j + 1) k_{n-1,n}^{1,0}. \quad (16.3)$$

В приближении (16.3) для правильного перехода в (16.1) к рав-

новесию ($J_n = 0$) следует воспользоваться вторым из равенств (16.2).

С учетом (16.2) и (16.3) выражение (16.1) после ряда несложных преобразований представляется в виде

$$J_n = k_n t_n \Lambda_n^{-1} (X_{n-1} - X_n), \quad (16.4)$$

где введены обозначения

$$\begin{aligned} t_n &= 1 + (1 + q) m_n, & X_n &= \Lambda_n x_n, \\ \Lambda_n &= e^{\Theta_n} \prod_{i=1}^n \left[1 + \frac{m_i (\bar{q} - q)}{\bar{q} + q (1 + \bar{q}) m_i} \right], & \Lambda_0 &= 1, \\ q &= \sum_1^d n x_n, & m_n &= \frac{k_{n-1, n}^{1, 0}}{k_n}, \end{aligned} \quad (16.4a)$$

q — число колебательных квантов осциллятора. Для краткости здесь и в дальнейшем, где это не может вызвать недоразумений, вместо $k_{n-1, n}$ используется сокращенное обозначение k_n .

В стационарном процессе диссоциации в приближении одно-квантовых переходов по колебательным уровням все J_n одинаковы и суммирование в (16.4) разностей $X_{n-1} - X_n$ дает

$$J = (X_0 - X_d) / \sum_1^d \Lambda_n / t_n k_n, \quad X_0 = x_0, \quad J = J_1 = J_2 = \dots \quad (16.5)$$

Формулой (16.5) при соответствующих граничных условиях определяются константы скорости диссоциации и рекомбинации. В случае необратимой диссоциации достаточно точным граничным условием является $X_d = 0$ и константа скорости диссоциации выражается формулой¹¹

$$k \equiv J = \frac{x_0}{\sum_{n=1}^d \Lambda_n / t_n k_n}. \quad (16.6)$$

Из уравнений (16.4) находим распределение заселенностей

$$x_n = \frac{x_0}{\Lambda_n} - \frac{k}{\Lambda_n} \sum_{i=1}^n \frac{\Lambda_i}{t_i k_i}. \quad (16.7)$$

Суммирование распределения (16.7) по n дает еще одно соотношение между k и x_0 . Это позволяет исключить x_0 из (16.6) и выразить

¹¹ Несколько более точное выражение k получается, если учесть, что константа скорости диссоциации с последнего уровня характеризуется конечным значением k_d : $k = x_d k_d$. При этом из (16.4) следует

$$k = x_0 \left(\sum_1^d \exp \Lambda_n / t_n k_n + \Lambda_d / k_d \right)^{-1}.$$

константу скорости диссоциации в виде

$$k = \left(\sum_{n=0}^d \Lambda_n^{-1} \sum_{n+1}^d \Lambda_i / t_i k_i \right)^{-1} \simeq \left(z_\Lambda \sum_1^d \Lambda_i / t_i k_i \right)^{-1}, \quad (16.8)$$

$$z_\Lambda \equiv \sum_0^d \Lambda_n^{-1}.$$

Формула (16.8) в основном совпадает с соответствующей формулой Кифера (см. [88]), выведенной несколько более сложным способом. Если в выражения (16.4а) для t_n и Λ_n в качестве $\bar{q}$ подставить равновесное число колебательных квантов гармонического осциллятора, то формула Кифера получается из (16.8) путем тождественных преобразований. Количественное различие $\bar{q}$ реального молекулярного осциллятора и гармонической модели невелико, но подстановка в (16.4) истинного значения $\bar{q}$ обеспечивает правильный переход к равновесному распределению колебательной энергии при $J_n = 0$ и $q = \bar{q}$. Если обмена колебательными квантами нет (все $m_n = 0$), то (16.8) переходит в (4.1).

В случае $m_n \neq 0$ формула (16.8) содержит неизвестное число колебательных квантов q . Для получения второго соотношения, определяющего вместе с (16.8) неизвестные k и q , представим (16.7) в рекуррентном виде:

$$x_n = x_{n-1} \frac{\Lambda_{n-1}}{\Lambda_n} - \frac{k}{t_n k_n}. \quad (16.9)$$

Приравнявая полную скорость подачи колебательных квантов в осциллятор к скорости их отвода за счет диссоциации, имеем

$$\sum_{n=1}^{ld} (k_{n,n-1} x_{n-1} - k_{n-1,n} x_n) = dk. \quad (16.10)$$

Подстановка в (16.10) выражений x_n и $k_{n,n-1}$ соответственно из (16.9) и (4.3) после несложных преобразований дает

$$\frac{\bar{q} - q}{\bar{q}} \sum_{n=1}^d x_{n-1} e^{-\theta_n} \frac{k_{n-1,n}^{1,0}}{t_n} = (1 + q) k \sum_{n=1}^d \frac{m_n}{t_n}. \quad (16.11)$$

Учитывая, что для нижних уровней

$$m_n \simeq m_1, \quad \theta_n \simeq \theta_1, \quad k_{n-1,n}^{1,0} = n k_{0,1}^{1,0} \quad (16.12)$$

и что сумма в левой части (16.11) быстро сходится, из (16.11) получаем

$$\bar{q} - q = k z^v t_1 \sum_{n=1}^d \frac{k_{n-1,n}^{1,0} / k_{0,1}^{1,0}}{t_n k_n}, \quad (16.13)$$

$$z^v \equiv \bar{q} \exp \theta_1.$$

При точном выполнении равенств (16.12) для всех n уравнение

(16.13) переходит в уравнение баланса колебательных квантов гармонического осциллятора ¹²:

$$\bar{q} - q = dkz^v/k_1, \quad (16.14)$$

эквивалентное (13.3), (13.4).

Уравнение (16.13) удобно для вычислений при больших m_1 . При обращении всех m_n в нуль оно становится неопределенным. (Использованная для вывода (16.13) подстановка x_n из (16.9) превращает (16.10) в тривиальное тождество.) Умножая (16.9) на n , суммируя по n и учитывая второе из равенств (16.12), можно показать, что при $m_1 \lesssim 1$

$$\bar{q} - q \simeq kz^v t_1 \sum_1^d \frac{n}{t_n k_n}. \quad (16.15)$$

В случае гармонического осциллятора уравнение (16.15) точно совпадает с (16.13), но применительно к ангармоническим осцилляторам эти уравнения нетождественны, что связано, кроме указанной неопределенности уравнения (16.13) при $m_n = 0$, с приближенностью каждого из них.

Гармонический осциллятор

Формула (16.8) в случае гармонического осциллятора, обрванного на уровне $n = d$, после вычисления быстро сходящихся сумм приводится к виду

$$k = \frac{d^2 k_1 t_1 e^{-\delta}}{(d + z_\Lambda - 1) z_\Lambda^2} \left[1 + \frac{(\bar{q} - q) m_1}{\bar{q} + q m_1 z^v} \right]^{-1}, \quad (16.16)$$

$$z_\Lambda \equiv \sum_0^d \Lambda_n^{-1} = \frac{z^v t_1}{1 + m_1 z^v}.$$

Подставляя q из (16.14) в (16.16), получаем следующее уравнение для отношения констант скорости диссоциации с обменом (k) и без обмена (k^0) колебательными квантами:

$$y = \frac{(d + z^v - 1) (1 + m_1 z^v)^2}{(d + z_\Lambda (y) - 1) [1 + m_1 z^v (1 - Ly)]} \times$$

$$\times \left[1 + \frac{m_1 z^v Ly}{\bar{q} (1 + m_1 z^v) - m_1 (z^v)^2 Ly} \right]^{-d}, \quad (16.17)$$

$$y \equiv \frac{k}{k^0}, \quad L \equiv \frac{d^2 e^{-\delta}}{(d + z^v - 1) (z^v)^2},$$

$$k^0 \equiv \frac{d^2 k_1 e^{-\delta}}{(d + z^v - 1) (z^v)^2},$$

¹² Уравнения (16.13) и (16.14) соответствуют стационарному состоянию диссоциирующего газа. Такое состояние возможно при непрерывной подаче в систему колебательно-невозбужденных молекул и отводе продуктов реакции. Если состав газа меняется за счет диссоциации, то осуществляется квазистационарный режим (см. § 13), уравнение баланса для которого получается из (16.14) при замене d на $d - q$.

$$z_A(y) \equiv z^v \frac{1 + m_1 z^v (1 - Ly)}{1 + m_1 z^v}.$$

Докажем, что решение $y = y_0$ уравнения (16.17) удовлетворяет неравенству

$$y_0 > 1. \quad (16.18)$$

Рассмотрим предельные случаи медленного ($m_1 z^v \ll 1$) и быстрого ($m_1 \rightarrow \infty$) обменов колебательными квантами.

а. Медленный обмен колебательными квантами. В линейном по m_1 приближении из (16.17) следует

$$y_0 = 1 + m_1 z^v \left[1 - L \left(\frac{d}{z^v - 1} - \frac{d + 2z^v - 1}{d + z^v - 1} \right) \right]$$

и для удовлетворения неравенства (16.18) достаточно

$$L \left(\frac{d}{z^v - 1} - \frac{d + 2z^v - 1}{d + z^v - 1} \right) < 1.$$

Это неравенство после подстановки в него явного выражения L легко доказывается для любого числа колебательных уровней осциллятора d и для любой температуры.

б. Быстрый обмен колебательными квантами. В пределе $m_1 \rightarrow \infty$ из (16.17) следует

$$y_0 = (z^v - 1)z^v (z^v + d) e^{\delta/d^3} > 1, \\ k = k_{0,1} (z^v - 1)/z^v d = k_{1,0}/d. \quad (16.19)$$

Формула (16.19) имеет простой физический смысл. При мгновенной диссоциации с последнего уровня (граничное условие $X_d = 0$) и бесконечно быстром обмене квантами весь запас колебательных квантов немедленно расходуется на диссоциацию. В этом случае константа скорости диссоциации максимальна и лимитируется только величиной $k_{1,0}$. Если в пределе $m_1 \rightarrow \infty$ учесть конечную скорость диссоциации с последнего колебательного уровня, то получится конечное (отличное от нуля) число колебательных квантов, удовлетворяющее распределению Больцмана с колебательной температурой T_v . Вычисления T_v и k при $m_1 \rightarrow \infty$ и $k_d \neq \infty$ выполнены в § 13.

Неравенство (16.18) справедливо при произвольных значениях m_1 . Не приводя всех выкладок, доказывающих это утверждение, отметим лишь, что в справедливости (16.18) проще всего убедиться путем доказательства $dy_0/dL < 0$ при всех m_1 и исследования зависимости y_0 от m_1 для максимального значения L .

Ангармонический осциллятор

Константа скорости диссоциации ангармонического осциллятора определяется системой уравнений (16.7) и (16.13) [или (16.15)]. Эту систему для дальнейшего анализа удобно представить в виде

$$\frac{z\Lambda}{z^0} y = f(y), \quad f(y) \equiv \frac{\sum_1^d e^{\Theta_n/k_n}}{\sum_1^d \Lambda_n(y)/k_n t_n(y)}, \quad (16.20)$$

$$y \equiv \frac{k}{k_*}, \quad k_* \equiv \left(z^0 \sum_1^d e^{\Theta_n/k_n} \right)^{-1}, \quad (16.21)$$

где $\Lambda_n(y)$ и $t_n(y)$ определены тождествами (16.4а), в которых q является функцией y , согласно (16.13) [или (16.15)] и (16.24).

В Приложении 1 доказано, что решение $y = y_0$ уравнения (16.20) при произвольных температурах и интенсивностях обмена колебательными квантами удовлетворяет неравенству

$$y_0 > 1. \quad (16.22)$$

В соответствии с общими свойствами реальных молекулярных осцилляторов при доказательстве (16.22) предполагалось лишь, что для нескольких нижних уровней ($n \leq n_1 \leq 10$) справедливы соотношения (16.12) и что при дальнейшем росте n величины m_1 и $1/k_n$ быстро убывают.

Численное решение системы (16.8), (16.13) для осциллятора Морзе при температурах $0,04 D \leq kT \leq 0,2D$ и различных относительных концентрациях молекулярной компоненты выполнено в [34]. Согласно этим расчетам, как и должно быть, $k > k_*$. Что касается количественного различия k и k_* , то оно увеличивается с ростом температуры и относительной концентрации молекулярного газа, но остается всегда сравнительно небольшим ($1 < k/k_* < 1,5$).

Общий анализ вопроса и модельные расчеты позволяют сделать следующие выводы. Константа скорости диссоциации в системе с любой скоростью обмена колебательными квантами больше, чем в такой же системе (с такими же значениями k_n) без обмена. При низких температурах основной вклад в сумму $\Lambda_n/t_n k_n$, соответствующий «узкому месту» в кинетике диссоциации, вносят слагаемые с большими n , где скорости обмена колебательными квантами сравнительно малы (см. § 11). Кроме того, при низких температурах $q = \bar{q}$ и $\Lambda_n = \exp \Theta_n$. В этом случае при одноквантовом механизме колебательного возбуждения отличие k от k_* незначительно. Однако любые процессы, ускоряющие «движение» по верхним уровням, например не учтенные в (16.8) многоквантовые колебательные переходы и вращательно-колебательное взаимодействие, приводят к перемещению «узкого места» в область меньших n и, следовательно, к увеличению роли обмена колебательными квантами.

Подобное увеличение эффективности обмена, но уже без дополнительных ускоряющих процессов, происходит при возрастании температуры. Это обстоятельство позволяет значительно упро-

стить вычисление константы скорости диссоциации при высоких температурах в однокомпонентных газах или в газовых смесях с большой концентрацией диссоциирующей компоненты, используя приближение колебательного квазиравновесия (см. § 11—13). Из таких вычислений следует, что при высоких температурах, удовлетворяющих, согласно (13.9) и (2.20), неравенству

$$kz^v x^2 / k_{0,1} > 1, \quad (16.23)$$

имеет место уменьшение предэкспоненциального множителя константы скорости диссоциации, обусловленное нарушением равновесного распределения энергии по нижним колебательным уровням.

В качественном отношении такое же изменение заселенностей нижних колебательных уровней и температурной зависимости константы скорости диссоциации в области температур, удовлетворяющих неравенству (16.23), происходит и в системе без обмена колебательными квантами, но его труднее учесть количественно, поскольку распределение колебательной энергии по нижним уровням в этом случае не квазиравновесно.

Удовлетворяя неравенству $k > k_*$, обе константы скорости диссоциации тем не менее имеют по порядку величины один и тот же высокотемпературный предел, пропорциональный константе скорости колебательного возбуждения основного состояния молекулы. Наблюдаемая в ряде случаев (см. § 17 и [24], [42]) более слабая температурная зависимость k по сравнению с k_* в основном связана не с различием k и k_* при высоких температурах, а с тем, что в таких случаях $k \gg k_*$ при низких температурах вследствие больших констант скорости переходов по верхним уровням в молекулярной среде.

Глава III

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ О ДИССОЦИАЦИИ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ И СРАВНЕНИЕ С ТЕОРИЕЙ

§ 17. Экспериментальные данные

В справочной и обзорной литературе [24, 63] и в оригинальных статьях¹ содержатся экспериментальные данные о константах скорости диссоциации или рекомбинации для многих двухатомных молекул в различных газофазных средах. Чаще всего средой является инертный газ или так называемый собственный газ, образованный теми же молекулами, диссоциация которых исследуется.

¹ См. литературу, добавленную в [63] редактором перевода.

Экспериментальные данные о константах скорости диссоциации обычно представляются в виде

$$k = AT^n \exp(-D/kT), \quad (17.1)$$

или

$$k = A' \exp(-\varepsilon_a/kT), \quad (17.2)$$

где A , A' , n и ε_a — интерполяционные параметры. В окрестности какой-либо точки $T = T_1$ в интервале положительных прира-

Таблица 3

Константы скорости диссоциации двухатомных молекул в среде аргона

Молекула	ε_a ; D , ккал/моль	$10^{-3} T$, К °	k , см ³ /сек
H_2	95,5; 103,3	2,3—3,8	$3,1 \cdot 10^{-10} \exp(-\varepsilon_a/RT);$ $1,3 \cdot 10^{-9} \left(\frac{T}{2870}\right)^{-1,4} \exp(-D/RT)$
N_2	192; 225,0	8—15	$1,8 \cdot 10^{-10} \exp(-\varepsilon_a/RT);$ $8,6 \cdot 10^{-10} \left(\frac{T}{10400}\right)^{-1,6} \exp(-D/RT)$
O_2	110; 118,0	5—18	$2,8 \cdot 10^{-10} \exp(-\varepsilon_a/RT);$ $4,8 \cdot 10^{-10} \left(\frac{T}{7800}\right)^{-0,5} \exp(-D/RT)$
F_2	30; 36,7	1,1—1,6	$1,2 \cdot 10^{-11} \exp(-\varepsilon_a/RT);$ $1,6 \cdot 10^{-10} \left(\frac{T}{1300}\right)^{-2,6} \exp(-D/RT)$
Cl_2	48,3; 57,0	1,7—2,6	$1,8 \cdot 10^{-10} \exp(-\varepsilon_a/RT);$ $1,6 \cdot 10^{-9} \left(\frac{T}{2000}\right)^{-2,2} \exp(-D/RT)$
Br_2	33,2; 45,5	1,2—1,9	$2,3 \cdot 10^{-11} \exp(-\varepsilon_a/RT);$ $1,5 \cdot 10^{-9} \left(\frac{T}{1500}\right)^{-4,1} \exp(-D/RT)$
I_2	30,4; 35,6	0,85—1,6	$1,6 \cdot 10^{-10} \exp(-\varepsilon_a/RT);$ $1,7 \cdot 10^{-9} \left(\frac{T}{1100}\right)^{-2,4} \exp(-D/RT)$
HF	116,2; 134,1	3,8—5,3	$5,7 \cdot 10^{-10} \exp(-\varepsilon_a/RT);$ $4,2 \cdot 10^{-9} \left(\frac{T}{4500}\right)^{-2} \exp(-D/RT)$
HCl	70; 102,17	2,8—4,6	$1,1 \cdot 10^{-11} \exp(-\varepsilon_a/RT);$ $9,2 \cdot 10^{-10} \left(\frac{T}{3500}\right)^{-2} \exp(-D/RT)$

Примечание. Таблица составлена по данным, приведенным в [63] (см также [24]).

щений T , удовлетворяющем неравенству $\Delta T/T_1 \ll e/|n|$, обе формулы эквивалентны, если

$$\epsilon_a/kT = \delta + nT_1/T, \quad A' = (T_1 e)^n A.$$

При $\Delta T/T_1 \leq 1/|n|$ расхождение значений k , вычисленных по формулам (17.1) и (17.2), не превышает 20%.

Результаты измерений констант скорости диссоциации ряда молекул в аргоне, интерполированные в виде (17.1) или (17.2), приведены в табл. 3.

Данные о константах скорости диссоциации в основном получены в опытах с ударными волнами с использованием оптических (в широком смысле этого слова — от инфракрасной до рентгеновской спектроскопии) методов диагностики диссоциирующего газа. Одним из наиболее точных методов регистрации состояния газа в релаксационной зоне ударной волны является лазерный шlieren-метод [74]. Аналогично измерениям скорости диссоциации в ударных волнах скорость рекомбинации измеряется в потоке быстро расширяющегося газа, частично или полностью диссоциированного (например, при истечении газа в вакуум через сверхзвуковое сопло). Скорость рекомбинации определяется также методом импульсного фотолитза исходного молекулярного газа с последующей регистрацией релаксационного процесса. К перспективным методам изучения кинетики диссоциации относятся метод скрещенных молекулярных пучков [1, 103], высокочувствительная лазерная резонансная спектроскопия реагирующих газов [46, 55], а также сочетание различных методов — совместные измерения в падающей и отраженной ударных волнах, оптическая накачка энергии в колебательные степени свободы газа перед фронтом ² или в релаксационной зоне за фронтом ударной волны, сжатие ударной волной с последующим быстрым расширением в вакуум [11, 12] и др.

Результаты измерений констант скорости диссоциации или рекомбинации различными методами обычно согласуются в пределах порядка величины. Точность наиболее надежных данных или данных, усредненных по ряду работ, в настоящее время, как правило, ограничена множителем 1,5—3.

Вследствие погрешности измерений констант скорости диссоциации и рекомбинации в литературе для одной и той же реакции нередко приводятся различные значения показателя n (а следовательно, и различные значения предэкспоненциального множителя A), отличающиеся на $1/2$, 1 или более. Указанный разброс имеет тот же порядок величины, что и сами значения n . В этом отношении интерполяционным формулам для k присущ тот же недостаток, что и для констант скорости эндотермических реакций вообще: результаты измерений в пределах погрешности удовлетворительно описываются двухпараметрической формулой типа (17.2) со значениями параметров A' и ϵ_c , которым на плоскости

² Кинетика диссоциации в ударной волне, происходящей по колебательно-вращательному газу, теоретически рассматривалась в [45, 67].

$A'\epsilon_a$ отвечает не точка, а отрезок кривой (точнее, узкой полосы) с относительно малым диапазоном изменения для ϵ_a (обычно в пределах нескольких десятков процентов) и очень большим — для A' .

В случае представления (17.1) показатель экспоненты известен, но вместо ϵ_a имеется другой параметр, n . В прикладном отношении приемлема любая пара параметров n и A или ϵ_a и A' , удовлетворительно описывающая экспериментальные данные, если речь идет о кинетических расчетах в том же температурном интервале, в котором проведены измерения k . Однако надежная экстраполяция экспериментальных данных далеко за пределы температурного интервала измерений возможна только на основе теоретического анализа.

Несмотря на значительный разброс параметра n , в экспериментальных данных в качественном соответствии с теорией прослеживаются следующие закономерности: а) параметр n обычно отрицателен (так называемая отрицательная температурная зависимость предэкспоненциального множителя), б) данные, относящиеся к более высоким температурам, характеризуются во многих случаях большими по модулю значениями n . Так, например, для реакции $N_2 + Ar \rightarrow N + N + Ar$, согласно [70, 75] (см. также справочник [24]), в диапазонах температур 3000 — 8000 К и 8000—15 000 К значения n соответственно равны $-0,5$ и $-1,6$. Увеличение $|n|$ с ростом температуры имеет место также в случае диссоциации Br_2 , J_2 и H_2 в аргоне (см. табл. 3). Эти же закономерности, но выраженные более ярко, отмечаются при диссоциации в собственном газе (см. [24] и второй раздел этого параграфа).

При сравнении экспериментальных данных с теорией следует иметь в виду, что точность, с которой в настоящее время могут быть выполнены расчеты константы скорости диссоциации, не превосходит точности измерений. Основная погрешность расчетов обусловлена недостаточной определенностью эффективных сечений связанно-связанных и связанно-свободных переходов [см. § 1, переходы (2) и (3)]. Входящие во все выражения для константы скорости диссоциации [см. (4.18), (6.15) и (6.20)] эффективные сечения или соответствующие им числа столкновений $\nu_m, \nu_{0,c}, \nu_{0,bn'}, \nu_{n'}$ определены в лучшем случае с точностью до множителя 2—3. Поэтому максимум требований, которые пока имеет смысл предъявлять к теории, — это качественно правильное предсказание температурной зависимости константы скорости диссоциации и вычисление абсолютных значений констант в пределах порядка величины (в лучшем случае — в пределах множителя 3).

Дальнейший прогресс в теории констант скорости диссоциации возможен только после уточнения эффективных сечений связанно-связанных и связанно-свободных переходов. Для теоретического определения таких сечений, в особенности при энергиях $\epsilon \approx D$, необходимы расчеты поверхностей потенциальной

энергии и решение динамических задач трех (AB + атом) или четырех (AB + двухатомная молекула) тел. Достаточно точное решение подобных задач — дело не самого ближайшего будущего. Более реальным путем уточнения эффективных сечений в ближайшей перспективе представляются опыты с молекулярными пучками при различных энергиях в пучке и различных температурах газа-мишени с детальной диагностикой продуктов реакции. Не менее ценными в этом отношении были бы и уточненные измерения абсолютных значений констант скорости диссоциации в широком диапазоне температур, в том числе и специальные опыты с использованием внешнего селективного воздействия на те или иные степени свободы исследуемого газа. Теоретический анализ результатов таких измерений позволил бы существенно уменьшить неопределенность эффективных сечений переходов, играющих основную роль в сложном процессе диссоциации.

§ 18. Сравнение экспериментальных данных с расчетами

Диссоциация в инертной среде

На рис. 7—13 представлены экспериментальные значения предэкспоненциального множителя констант скорости диссоциации для ряда молекул, диссоциирующих в среде аргона. На этих же рисунках приведены значения предэкспоненциального множителя, вычисленные, согласно (6.23), по формуле

$$A(T) = 1,7 \cdot 10^{-10} \frac{g_e}{z} \sqrt{\frac{D}{\hbar \omega_0}} \sqrt{\frac{D \text{ ккал/моль}}{C_{\text{м}}}} \text{ см}^3/\text{сек}. \quad (18.1)$$

Необходимые для расчетов данные об электронном факторе g_e приведены в § 6 (см. табл. 1) и в § 8. В области относительно низких температур (см. рис. 10, 11) приведены также результаты расчетов по формуле (18.1), дополненной множителем $\exp(-\varepsilon_m/kT)$ (см. § 6).

О степени согласия измерений и расчетов далеко за пределами области высокотемпературных измерений, представленной табл. 2 и рис. 7—13, можно судить по данным, приведенным ниже:

$10^{10} A(T)$, см ³ /сек	H ₂	N ₂	O ₂	Cl ₂	Br ₂	J ₂
эксперимент	55	250	90	267	167	150
расчет	31	167	145	130	137	112

В первой строке даны значения предэкспоненциального множителя константы скорости диссоциации при $T = 300$ К, полученные путем пересчета экспериментальных данных о скорости рекомбинации на основе соотношения детального баланса (9.1)³. Вторая строка — результат расчета по формуле (18.1), допол-

³ Результаты такого пересчета, обработанные в форме (17.1), приведены в обзоре [63]. Там же имеется подробная библиография соответствующих оригинальных экспериментальных исследований.

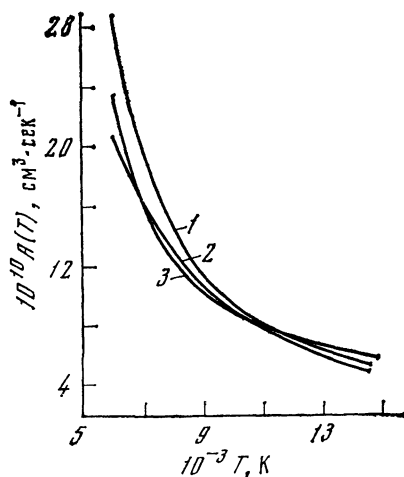
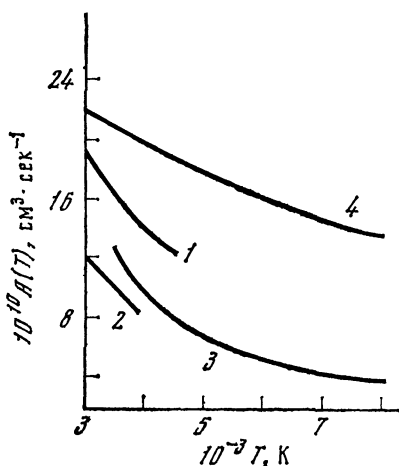


Рис. 7. Зависимость предэкспоненциального множителя константы скорости диссоциации от температуры для реакции $\text{H}_2 + \text{Ag} \rightarrow \text{H} + \text{H} + \text{Ag}$ 1 — данные [84]; 2 — расчет по второй формуле табл. 2 для H_2 ; 3 — данные [74]; 4 — расчет по формуле (18.1)

Рис. 8. Зависимость предэкспоненциального множителя константы скорости диссоциации от температуры для реакции $\text{N}_2 + \text{Ag} \rightarrow \text{N} + \text{N} + \text{Ag}$ 1, 2 — расчет по первой и второй формулам табл. 2 для N_2 ; 3 — расчет по формуле (18.1)

ненной множителем $\exp(-\epsilon_m/kT)$, значения которого при $T = 300$ К даны в § 6.

Из приведенных данных видно, что результаты расчетов предэкспоненциального множителя $A(T)$ по формуле (18.1) с введением существенного при низких температурах множителя $\exp(-\epsilon_m/kT)$ согласуются с экспериментом в пределах множителя 1,5—2. Такое согласие имеет место и в случае сильной отрицательной температурной зависимости $A(T)$, характерной для галогенов, особенно для F_2 , Br_2 и J_2 (см. табл. 3). Изменение показателя n в группе галогенов от F_2 к J_2 не имеет «регулярного» характера и в связи с узким температурным интервалом измерений, возможно, содержит элемент случайности. Тем не менее указанная сильная температурная зависимость $A(T)$ не является случайной. Этот эффект наиболее ярко выражен при $\delta \leq 17$, т. е. в той области температур, где константа скорости диссоциации зависит от релаксации колебательной энергии. Теоретически такая зависимость просто описывается в случае быстрого обмена колебательными квантами (см. § 13 и второй раздел данного параграфа). Лимитирующее влияние переходов по нижним колебательным уровням проявляется тем сильнее, чем меньше сопротивление верхней части «цепи» [см. эквивалентную схему § 6 (рис. 1, 6)], которое, в частности, зависит от электронного статистического веса верхних энергетических уровней.

Энергия первых возбужденных электронных уровней молекул галогенов (компоненты мультиплета $^3\text{P}_u$), выраженная в К,

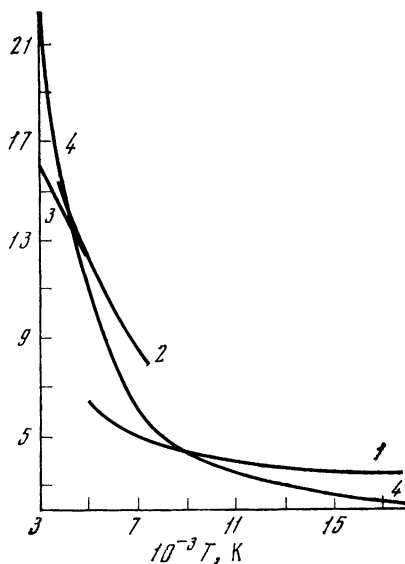


Рис. 9. Зависимость предэкспоненциального множителя константы скорости диссоциации от температуры для реакции $O_2 + Ar \rightarrow O + O + Ar$

1 — расчет по второй формуле табл. 2 для O_2 ; 2 — данные Камаки и Воугена (1961 г. [24]); 3 — данные Байрона (1959 г.) [24]; 4 — расчет по формуле (18.1)

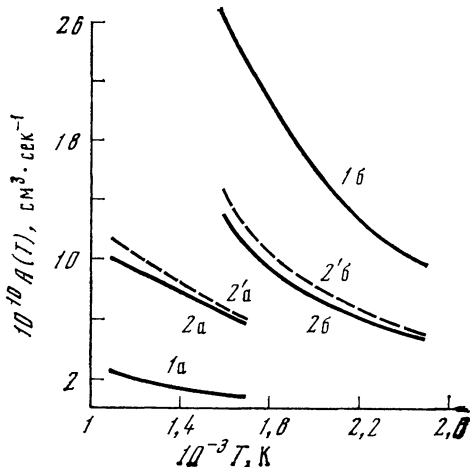


Рис. 10. Зависимость предэкспоненциального множителя константы скорости диссоциации от температуры для реакций $F_2 + Ar \rightarrow F + F + Ar$ (кривые 1а, 2а) и $Cl_2 + Ar \rightarrow Cl + Cl + Ar$ (кривые 1б, 2б)

1а, 1б — расчет по второй формуле табл. 2 для F_2 и Cl_2 ; 2а, 2б — расчет по формуле (18.1) пунктирные кривые 2'а, 2'б — расчет по формуле (18.1) с введением множителя $\exp(-\epsilon_m/kT)$

отличается от энергии диссоциации на величину $\Delta\epsilon \sim 3500 \div 800$ (см. данные, приведенные в § 8). Максимальное значение фактора g_e , к которому приводит «включение» этих уровней, составляет соответственно 7, 6, 5 и 5 для F_2 , Cl_2 , Br_2 и J_2 . Поэтому фактор g_e в случае галогенов изменяется при переходе от низких ($kT \ll \Delta\epsilon_e$) к высоким ($kT \gtrsim \Delta\epsilon_e/3$) температурам от 7—5 до 1. Относительной малостью $\Delta\epsilon_e$ для Cl_2 , большим спин-орбитальным расщеплением мультиплета и малостью $\Delta\epsilon_e(^3\Pi_{1u})$ для J_2 ($\Delta\epsilon_e = 790$ K), по-видимому, объясняется большая, чем для других галогенов, отрицательная температурная зависимость предэкспоненциального множителя при $T < 1000$ K.

В большинстве случаев экспериментальные данные характеризуются несколько более сильной отрицательной температурной зависимостью $A(T)$, чем расчетные. Это, вероятно, связано с неучтенным в расчетах уменьшением числа ν_n для колебательной диссоциации при уменьшении номера уровня n . Указанное различие экспериментальной и теоретической зависимости $A(T)$ особенно отчетливо видно в тех случаях, когда электронно-воз-

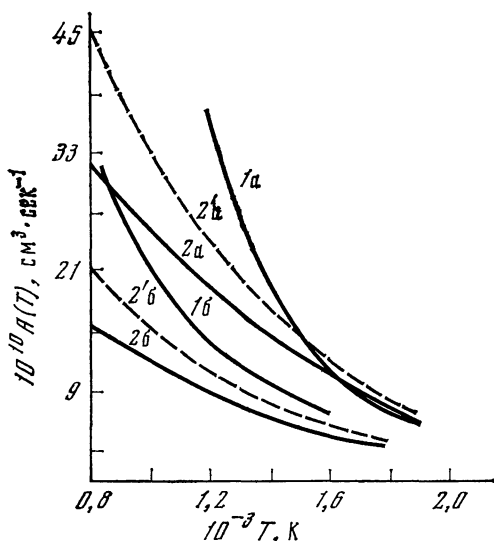


Рис. 11. Зависимость предэкспоненциального множителя константы скорости диссоциации от температуры для реакций $\text{Br}_2 + \text{Ag} \rightarrow \text{Br} + \text{Br} + \text{Ag}$ (кривые 1а, 2а) и $\text{J}_2 + \text{Ag} \rightarrow \text{J} + \text{J} + \text{Ag}$ (кривые 1б, 2б)

1а, 1б — расчет по второй формуле табл. 2 для Br_2 и J_2 ; 2а, 2б — расчет по формуле (18.1). Пунктирные кривые 2а', 2б' — расчет по формуле (18.1) с введением множителя $\exp(-\varepsilon_{m,k}/kT)$

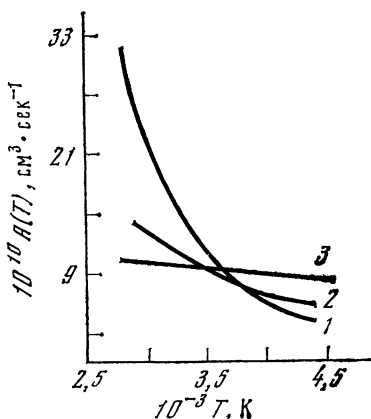
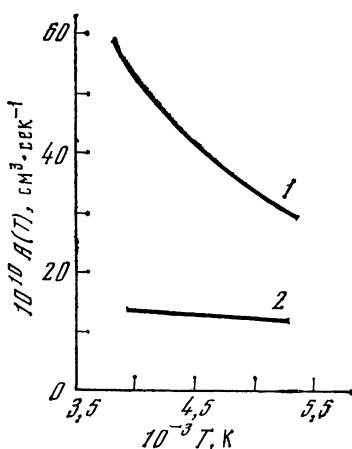


Рис. 12. Зависимость предэкспоненциального множителя константы скорости диссоциации от температуры для реакции $\text{HF} + \text{Ag} \rightarrow \text{H} + \text{F} + \text{Ag}$ 1 — расчет по второй формуле табл. 2 для HF ; 2 — расчет по формуле (18.1)

Рис. 13. Зависимость предэкспоненциального множителя константы скорости диссоциации от температуры для реакции $\text{HCl} + \text{Ag} \rightarrow \text{H} + \text{Cl} + \text{Ag}$ 1 и 2 — расчет по первой и второй формулам табл. 2 для HCl ; 3 — расчет по формуле (18.1)

бужденных состояний с энергией диссоциации, равной D , нет и расчет $A(T)$, следовательно, не осложнен дополнительными трудностями определения g_e (молекулы H_2 , HF , HCl). Что касается молекул, имеющих электронно-возбужденные состояния с энер-

гией диссоциации D (N_2 , O_2 , галогены), то расчеты фактора g_e для таких молекул в переходной области от низких к высоким температурам (т. е. от $g_e = \sum g_i/g_1$ к $g_e = 1$) пока имеют интерполяционный характер. В этом случае сопоставление расчетов с экспериментальными данными для $A(T)$ может представить теоретический интерес в основном на краях указанной области температур.

Константы скорости диссоциации молекул в других газах принято относить к аргону и характеризовать числом, показывающим, во сколько раз k в рассматриваемой среде отличается от k в аргоне при той же температуре. Такие числа, как правило, слабо зависят от температурного интервала измерений, исключая очень низкие температуры, при которых kT сравнимо с энергией вандер-ваальсового притяжения сталкивающихся частиц, и очень высокие температуры ($\delta \lesssim 10$), при которых эффективность столкновений определяется в основном геометрической формой молекулы среды и числом входящих в нее атомов. Числа, характеризующие эффективность среды, составляют 0,4—2 для инертных газов, 1—10 для собственного газа и могут быть значительно большими для атомарных продуктов реакции и для других свободных радикалов [15, 16, 100].

Диссоциация в среде собственного газа

Качественный характер температурной зависимости предэкспоненциального множителя константы скорости диссоциации в собственном газе примерно такой же, как и в среде аргона. Отличие заключается в том, что предэкспоненциальный множитель в случае собственного газа при низких температурах больше и более резко уменьшается с ростом температуры при $\delta < 17$. Поскольку при низких температурах обмен колебательными квантами не приводит к изменению функции распределения внутримолекулярной энергии в процессе диссоциации (см. § 12, 13), различие констант скорости диссоциации в собственном газе и в среде без обмена колебательными квантами может быть связано только с различием эффективных частот столкновений для колебательного возбуждения и диссоциации. Как отмечалось в предыдущем разделе этого параграфа, числа, характеризующие эффективность собственного газа по отношению к аргону, составляют 1—10.

В области высоких температур ($\delta \gtrsim 17$) функции распределения колебательной энергии при диссоциации в собственном газе и в инертной среде существенно различны. Относительно быстрый обмен колебательными квантами при энергиях $\epsilon_n < \epsilon_{n^*}$ приводит к тому, что сопротивления r_n с номерами $n < n'$ оказываются в значительной мере загугнированными, и для приближенного вычисления константы скорости диссоциации их знать не нужно. (Вместо всего набора r_n достаточно знать одну его «интегральную» характеристику — время колебательной релаксации.)

Вследствие лимитирующего влияния колебательной релаксации двухтемпературная константа скорости диссоциации слабо зависит от вариации предэкспоненциального множителя константы $k(T, T)$, входящего в уравнение баланса (13.13), и от фактического положения границы колебательного квазиравновесия ϵ_n^* . Чем больше предэкспоненциальный множитель, тем ниже (при прочих равных условиях) колебательная температура в квазистационарной стадии реакции. В этом заключается одно из конкретных проявлений лимитирующей роли релаксации колебательной энергии при диссоциации в среде собственного газа. Благодаря такой отрицательной обратной связи погрешность вычисления двухтемпературной константы скорости диссоциации $\Delta k(T, T_v)/k(T, T_v)$ примерно вдвое меньше исходной погрешности $\Delta k(T, T)/k(T, T)$ (см. § 13). Это упрощает задачу вычисления $k(T, T_v)$ при известной зависимости времени колебательной релаксации от температуры. Однако это также означает и плохую «обусловленность» обратной задачи — определения эффективных сечений колебательных переходов и диссоциации по данным о k при высоких температурах. Для решения такой задачи наряду со скоростью диссоциации необходимы достаточно точные измерения заселенности нижних колебательных уровней или колебательной температуры⁴.

Для ряда двухатомных газов проведены весьма детальные экспериментальные исследования колебательной релаксации и диссоциации в ударных волнах как ниже, так и выше температурной границы лимитирующего влияния переходов по нижним колебательным уровням, определяемой равенством (13.9). Наряду с другими величинами определялась средняя энергия колебаний и соответствующая ей колебательная температура на различных расстояниях от скачка уплотнения. Наиболее подробные исследования такого рода выполнены Лосевым и Яловиком (азот — [43, 68, 69]), Генераловым и Овечкиным (иод — [10, 51]), Максименко (бром — [44]). Результаты этих исследований однозначно указывают на то, что в процессе диссоциации однокомпонентных или не очень сильно разбавленных инертной средой двухатомных газов в ударных волнах большой интенсивности колебательная энергия меньше равновесной и, следовательно, соответствующая ей температура колебаний при больцмановском распределении энергии меньше температуры поступательного и вращательного движений. Граница этого эффекта и данные о T_v/T и k согласуются с критерием (13.9) и с результатами расчетов T_v/T и $k(T, T_v)/k(T, T)$, приведенными на рис. 3.

⁴ Зависимость температуры колебаний и константы скорости диссоциации от эффективных сечений диссоциации с уровней, расположенных выше границы колебательного квазиравновесия n^* , исследовалась в [35].

1. Акимов В. М., Зембеков А. А., Ломакин Л. А. и др. Диссоциативная ионизация молекул CsBr при столкновениях с атомами Хе в скрещенных молекулярных пучках.— Докл. АН СССР, 1980, т. 253, № 3, с. 633—636.
2. Амбарцумян Р. В., Апатин В. М., Летохов В. С. Селективное лазерное возбуждение высоких колебательных уровней молекулы HCl .— Письма в ЖЭТФ, 1972, т. 15, № 6, с. 336—339.
3. Артамонова Н. Д., Платоненко В. Т., Холлов Р. В. Об управлении химическими реакциями путем резонансного фотовоздействия на молекулы.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1970, т. 58, № 6, с. 2195—2202.
4. Аскаръян Г. А. Сильное возбуждение и диссоциация молекул в интенсивном световом поле.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1965, т. 48, № 2, с. 666—672.
5. Афанасьев Ю. В., Беленов Э. М., Маркин Е. П., Полуэктов И. А. Неравновесная диссоциация молекулярного газа под действием резонансного излучения с учетом колебательно-колебательных столкновений.— Письма в ЖЭТФ, 1971, т. 13, № 8, с. 462—464; Афанасьев Ю. В., Беленов Э. М., Полуэктов И. А. Неравновесная диссоциация молекулярного газа под действием резонансного излучения лазеров инфракрасного диапазона.— Квантовая электрон., 1973, № 2(14), с. 46—52.
6. Басов Н. Г., Маркин Е. П., Ораевский А. Н., Панкратов А. В. Фотохимическое действие инфракрасного излучения.— Докл. АН СССР, 1971, т. 198, № 5, с. 1043—1045.
7. Бункин Ф. В., Тугов И. И. Двухфотонная диссоциация молекул.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1970, т. 58, № 6, с. 1987—1995.
8. Ветчинкин С. И., Бахрах В. Л., Уманский И. М. Возбуждение колебаний при атомно-молекулярных столкновениях в поле ИК-излучения.— Оптика и спектроскопия, 1976, т. 40, № 1, с. 50—57.
9. Генералов Н. А., Максименко В. А. Экспериментальное определение вероятности возбуждения колебательных уровней брома при соударениях с атомами He, Ne, Ar, Xe в ударных волнах.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1970, т. 58, № 2, с. 420—429.
10. Генералов Н. А., Овечкин В. Я. Взаимное влияние процессов диссоциации и колебательной релаксации за фронтом ударной волны в смеси I_2 — He.— Теорет. и эксперим. химия, 1968, т. 4, № 6, с. 829—831.
11. Генич А. П., Куликов С. В., Манелис Г. Б., Мяжков Ю. П. Взаимное влияние атомной рекомбинации и колебательной релаксации Br_2 в условиях сверхзвукового расширения в сопле.— Прикл. механика и техн. физика, 1977, № 1, с. 35—42.
12. Генич А. П., Манелис Г. Б., Мяжков Ю. П. Рекомбинация атомов брома в сверхзвуковом охлаждающемся потоке.— Докл. АН СССР, 1977, т. 235, № 5, с. 1082—1085.
13. Гершензон Ю. М., Кузнецов Н. М. Квазистационарная диссоциация двухатомных молекул при лазерном возбуждении нижних колебательных уровней.— Докл. АН СССР, 1974, т. 218, № 5, с. 1128—1131.
14. Гершензон Ю. М., Кузнецов Н. М., Нейгауз М. Г. и др. Роль химической релаксации в кинетике диссоциации двухатомных молекул при лазерном возбуждении нижних колебательных уровней.— Теор. и эксперим. химия, 1978, т. 14, № 1, с. 29—35.
15. Гершензон Ю. М., Розенштейн В. Б. Изменение скорости хи-

- мической релаксации колебательной энергии молекул дейтерия в реакции $D + D_2 (v = 1) \rightarrow D_2 (v = 0) + D$. — Докл. АН СССР, 1975, т. 221, № 3, с. 644—647.
16. Гершензон Ю. М., Чекин С. К. Кинетика реакции $O-O_3 = 2O_2$ в неравновесных условиях. — Кинетика и катализ, 1977, т. 18, № 6, с. 1374—1381.
 17. Гиришфельдер Д., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей: Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 929 с.
 18. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Ступоченко Е. В., Шелепин Л. А. Колебательная релаксация в газах и молекулярные лазеры. — Успехи физ. наук, 1972, т. 108, № 4, с. 655—699; Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Панченко В. Я. Кинетика диссоциации молекул под действием лазерного излучения с частотой, кратной частоте молекулярных колебаний. М.: Физинт АН СССР, 1973. 30 с. Препринт № 28.
 19. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980. 512 с.
 20. Елецкий А. В., Палкина Л. А., Смирнов Б. М. Явления переноса в слабо ионизованной плазме. М.: Атомиздат, 1975. 334 с.
 21. Железняк М. Б., Найдис Г. В. Неравновесная константа диссоциации двухатомных молекул. — Теорет. и эксперим. химия, 1976, т. 12, № 1, с. 71—77.
 22. Каприлова Г. А., Никитин Е. Е., Чайкин А. М. Неэмпирические расчеты вероятностей колебательных переходов в галоидоводородах. — Кинетика и катализ, 1969, т. 10, № 5, с. 974—982.
 23. Карлов Н. В., Петров Ю. Н., Прохоров А. М., Стельмах О. М. Диссоциация молекул трихлорида бора излучением CO_2 -лазера. — Письма в ЖЭТФ, 1970, т. 11, № 4, с. 220—222.
 24. Кондратьев В. Н. Константы скорости газозафазных реакций: Справочник. М.: Наука, 1970. 352 с.
 25. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газозафазных реакций. М.: Наука, 1974. 558 с.
 26. Коробейников Ю. Г. Расчет констант скорости трехчастичной рекомбинации. — Физика горения и взрыва, 1975, т. 11, № 6, с. 863—870.
 27. Коробейников Ю. Г. Динамическая модель трехчастичной рекомбинации и нарушение распределения Больцмана колебательных состояний в реакции диссоциации—рекомбинации. — В кн.: Физическая газодинамика: Сб. науч. трудов. Новосибирск: Ин-т теорет. и прикл. механики СО АН СССР, 1976, с. 14—16.
 28. Кузнецов Н. М. Взаимосвязь процессов колебательной релаксации и диссоциации двухатомных молекул. — Докл. АН СССР, 1965, т. 164, № 5, с. 1097—1100.
 29. Кузнецов Н. М. Термодинамические функции и ударные адиабаты воздуха при высоких температурах. М.: Машиностроение, 1965. 463 с.
 30. Кузнецов Н. М. Кинетика диссоциации молекул в молекулярном газе. — В кн.: Второй Всесоюзный симпозиум по горению и взрыву, 25—30 октября 1969 г., Ереван: Автореф. докладов. Черноголовка, 1969, с. 184—188; Теорет. и эксперим. химия, 1971, т. 7, № 1, с. 22—33.
 31. Кузнецов Н. М. Колебательное квазиравновесие при быстром обмене квантами. — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1971, т. 61, № 3, с. 949—955.
 32. Кузнецов Н. М. Влияние обмена колебательными квантами на скорость диссоциации двухатомных молекул. — Теорет. и эксперим. химия, 1974, т. 10, № 3, с. 318—326.
 33. Кузнецов Н. М. Роль вращательной энергии в кинетике диссоциации двухатомных молекул. — Докл. АН СССР, 1976, т. 229, № 5, с. 1155—1158; Роль переходов с большой передачей энергии в кинетике диссоциации. — Докл. АН СССР, 1977, т. 233, № 2, с. 413—416.

34. Кузнецов Н. М., Самусенко А. М. К вопросу о влиянии обмена колебательными квантами на скорость диссоциации двухатомных молекул.— Докл. АН СССР, 1979, т. 246, № 6, с. 1401—1404.
35. Кузнецов Н. М., Самусенко А. М. Роль многоквантовых переходов в кинетике диссоциации однокомпонентного газа.— Докл. АН СССР, 1980, т. 250, № 5, с. 1181—1184.
36. Куксенко Б. В., Лосев С. А. О вероятности возбуждения колебаний и диссоциации двухатомных молекул.— Теорет. и эксперим. химия, 1969, т. 5, № 4, с. 468—474.
37. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит., 1976. Ч. 1. 584 с. (Сер. «Теоретическая физика»; Т. V).
38. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Механика сплошных сред. 2-е изд. М.: Гостехиздат, 1953. 683 с.
39. Левицкий А. А., Полак Л. С. Исследование реакции рекомбинации $\text{H} + \text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$ методом классических траекторий.— Химия высоких энергий, 1978, т. 12, № 4, с. 291—295.
40. Лосев С. А. Исследование кинетики физико-химических процессов в ударных волнах. Дис... д-ра физ.-мат. наук. М.: НИИМ МГУ, 1968. 315 с.; Лосев С. А., Генералов Н. А. К исследованию явлений возбуждения колебаний и распада молекул кислорода при высоких температурах.— Докл. АН СССР, 1961, т. 141, № 5, с. 1072—1075.
41. Лосев С. А., Осипов А. И. Исследование неравновесных явлений в ударных волнах.— Успехи физ. наук, 1961, т. 74, № 3, с. 393—434.
42. Лосев С. А., Шаталов О. П. Диссоциация молекул кислорода при столкновениях $\text{O}_2\text{—O}_2$ и $\text{O}_2\text{—O}$.— Докл. АН СССР, 1969, т. 185, № 2, с. 293—295.
43. Лосев С. А., Яловик М. С. Колебательная релаксация и диссоциация азота при высоких температурах.— Химия высоких энергий, 1970, т. 4, № 3, с. 202—207.
44. Максименко В. А. Исследование процессов колебательной релаксации и диссоциации при высоких температурах в броме: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, Физ. фак-т, 1972. 154 с.
45. Марголин А. Д., Мищенко А. В., Шмелев В. М. О неравновесной диссоциации водорода в нестационарных условиях.— Химия высоких энергий, 1980, т. 14, № 2, с. 162—167.
46. Надточенов В. А., Саркисов О. М., Веденеев В. И. Изучение реакций радикала НСО методом внутривибрационной лазерной спектроскопии при импульсном фотолизе ацетальдегида.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, № 3, с. 651—653.
47. Никитин Е. Е. О вычислении скорости распада двухатомных молекул.— Докл. АН СССР, 1958, т. 119, № 3, с. 526—529.
48. Никитин Е. Е. Влияние вращения на колебательную релаксацию двухатомных молекул.— Теорет. и эксперим. химия, 1967, т. 3, № 2, с. 185—190.
49. Никитин Е. Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М.: Химия, 1970. 455 с.
50. Никитин Е. Е., Осипов А. И. Колебательная релаксация в газах. М.: ВИНТИ, 1977. 171 с.
51. Овечкин В. Я. Экспериментальное исследование кинетики неравновесных процессов в парах иода за фронтом ударной волны при высоких температурах: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, Физ. фак-т, 1970, 102 с.
52. Овечкин В. Я., Генералов Н. А. Экспериментальное исследование распределения плотности паров иода за фронтом ударной волны в условиях сильной диссоциации.— Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия, 1969, № 6, с. 3—8.
53. Теоретическая и прикладная плазмохимия / Л. С. Полак, А. А. Овсянников, Д. И. Словецкий, Ф. Б. Вурзель. М.: Наука, 1975. 304 с.; Полак Л. С. Неравновесная химическая кинетика и ее применение. М.: Наука, 1979. 248 с.

54. Самусенко А. М. Роль многоквантовых вращательных переходов в кинетике диссоциации двухатомных молекул.— В кн.: Синтез в низкотемпературной плазме. М.: Наука, 1980, с. 158—172.
55. Саркисов О. М., Ческис С. Г., Сеириденков Э. А. Изучение реакции $\text{NH}_2 + \text{NO}$ методом внутривибрационной лазерной спектроскопии.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, № 11, с. 2612—2615.
56. Сафарян М. Н., Ступоченко Е. В., Пручкина Н. М. Учет взаимодействия колебания и вращения молекулы в диффузионной теории термического распада двухатомных молекул.— Теорет. и эксперим. химия, 1969, т. 5, № 2, с. 173—182.
57. Сафарян М. Н., Ступоченко Е. В. О кинетике термического распада молекул в инертном газе при высоких температурах.— Химия высоких энергий, 1975, т. 5, № 3, с. 195—201.
58. Ступоченко Е. В., Лосев С. А., Осипов А. И. Релаксационные процессы в ударных волнах. М.: Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит., 1965, 484 с.
59. Ступоченко Е. В., Осипов А. И. О кинетике термической диссоциации двухатомных молекул.— Журн. физ. химии, 1959, т. 33, № 7, с. 1526—1533.
60. Ступоченко Е. В., Сафарян М. Н. К диффузионной теории термического распада двухатомных молекул.— Теорет. и эксперим. химия, 1966, т. 2, № 6, с. 783—791.
61. Таблицы интегральной показательной функции. М.: Изд-во АН СССР, 1954. 301 с.
62. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник. Изд. 2-е, перераб./Под ред. В. П. Глушко и др. М.: Изд-во АН СССР. Т. 1, 1962. 1162 с.; Т. 2, 1962. 916 с.; Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник. М.: Наука, 1978, кн. 1, 496 с.
63. Трое Ю., Вагнер Х. Мономолекулярный распад небольших молекул.— В кн.: Физическая химия быстрых реакций: Пер. с англ. М.: Мир, 1976, с. 13—105.
64. Уманский И. М., Ветчинкин С. И., Бахрах В. Л. Учет расщепления колебаний полем ИК-излучения при атомно-молекулярных столкновениях.— Оптика и спектроскопия, 1976, т. 41, № 2, с. 204—208.
65. Шварц П., Герцфельд К. Время колебательной релаксации в газах.— Газодинамика и теплообмен при наличии химических реакций. Сб. статей. Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1962, с. 421—437.
66. Шварц П., Славский С., Герцфельд К. Расчет времени колебательной релаксации в газах.— Там же, с. 399—420.
67. Шмелев В. М., Марголин А. Д. Неравновесная диссоциация молекул водорода в условиях теплового удара.— Химия высоких энергий, 1979, т. 13, № 6, с. 533—538.
68. Яловик М. С. Колебательная релаксация и диссоциация азота в ударных волнах: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: НИИМ МГУ, 1972. 150 с.
69. Яловик М. С., Лосев С. А. Кинетика колебательного возбуждения и диссоциации молекулярного азота при высоких температурах.— В кн.: Научные труды НИИМ МГУ. М.: Изд-во МГУ, 1973, № 18, с. 4—34.
70. Appleton J. P., Steinberg M., Liquornik D. J. Shock-tube study of nitrogen dissociation using vacuum-ultraviolet light absorption.— J. Chem. Phys., 1968, vol. 48, N 2, p. 599—608.
71. Bak T. A., Lebowitz J. L. Dissociation of diatomic molecules.— Disc. Faraday Soc., 1962, N 33, p. 189—197.
72. Blackman V. H. Vibrational relaxation in oxygen and nitrogen.— J. Fluid. Mech., 1956, vol. 1, pt 1, p. 61—85.
73. Bondybe V. E., Fletcher C. Photophysics of low lying electronic states of Cl_2 in rare gas solids.— J. Chem. Phys., 1976, vol. 64, N 9, p. 3615—3620.
74. Breshears W. D., Bird P. F. Precise measurements of diatomic dissociation rates in shock waves.— In: 14th Intern. Symp.

- on Combustion. Pittsburgh: The combustion institute, (Pa), 1973, p. 211—218.
75. *Byron S.* Shock-tube measurements of the rate of dissociation of nitrogen.— *J. Chem. Phys.*, 1966, vol. 44, N 4, p. 1378—1388.
 76. *Careri G.* Note on the rate of recombination of free atoms.— *J. Chem. Phys.*, 1953, vol. 21, N 4, p. 749—750.
 77. *Cartwright D. C.*, *Hay P. J.* Theoretical studies of the valence electronic states and the absorption spectrum of the F_2 molecule.— *J. Chem. Phys.*, 1979, vol. 70, N 7, p. 3191—3203.
 78. *Fan H.* Calculation of collisional dissociation of alkali halide molecules by classical one-dimensional models.— *J. Chem. Phys.*, 1971, vol. 55, N 9, p. 4628—4632.
 79. *Gilmore F. K.*, *Bauer E.*, *McGowan J. W.* A review of atomic and molecular excitation mechanism in nonequilibrium gases up to 20000° K.— *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer*, 1969, vol. 9, p. 157—183.
 80. *Glasstone S.*, *Laidler K.*, *Eyring H.* The theory of rate processes. N. Y.; London: McGraw-Hill Book Co., 1941. 611 p.
 81. *Gordeev E. P.*, *Umansky S. Ja.*, *Voronin A. I.* Calculations of the iodine molecule potential curves.— *Chem. Phys. Lett.*, 1973, vol. 23, N 4, p. 524—528.
 82. *Gordeev E. P.*, *Umansky S. Ja.*, *Voronin A. I.* Calculations of Cl_2 and Br_2 potential curves.— *Chem. Phys. Lett.*, 1976, vol. 44, N 1, p. 36—40.
 83. *Horiuto J.*— *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1938, vol. 13, p. 210.
 84. *Jacobs T. A.*, *Giedt R. R.*, *Cohen N.* Kinetics of hydrogen halides in shock waves. II. A new measurement of the hydrogen dissociation rate.— *J. Chem. Phys.*, 1967, vol. 47, N 1, p. 54—57.
 85. *Keck J. C.* Variational theory of chemical reaction rates applied to three-body recombinations.— *J. Chem. Phys.*, 1960, vol. 32, N 4, p. 1035—1050.
 86. *Keck J. C.* Variational theory of reaction rates.— *Adv. Chem. Phys.*, 1967, vol. 13, p. 85—121.
 87. *Keck J. C.*, *Carrier G. F.* Diffusion theory of nonequilibrium dissociation and recombination.— *J. Chem. Phys.*, 1965, vol. 43, N 7, p. 2284—2298.
 88. *Kiefer J. H.* Effect of VV transfer on the rate of diatomic dissociation.— *J. Chem. Phys.*, 1972, vol. 57, N 5, p. 1938—1956.
 89. *Landau L.*, *Teller E.* Zur Theorie der Schalldispersion.— *Phys. Ztschr. Sowjetun*, 1936, Bd. 10, H. 1, S. 34—43.
 90. *Marrone P. V.*, *Treanor C. E.* Chemical relaxation with preferential dissociation from excited vibrational levels.— *Phys. Fluids*, 1963, vol. 6, N 9, p. 1215—1221.
 91. *Montroll E. W.*, *Shuler K. E.* The application of the theory of stochastic processes to chemical kinetics.— *Adv. Chem. Phys.*, 1958, vol. 1, p. 361—399.
 92. *Moore C. B.* Vibration-rotational energy transfer.— *J. Chem. Phys.*, 1965, vol. 43, N 9, p. 2979—2986.
 93. *Ormonde S.* Vibrational relaxation theories and measurements.— *Rev. Mod. Phys.*, 1971, vol. 47, N 1, p. 193—258.
 94. *Palmer H. B.*, *Horing D. F.* Rate of dissociation of bromine in shock waves.— *J. Chem. Phys.*, 1957, vol. 26, N 1, p. 98—105.
 95. *Porter G.* Mechanism of third-order recombination reactions.— *Disc. Faraday Soc.*, 1962, N 33, p. 198—204.
 96. *Rapp D.*, *Sharp T. E.* Vibrational energy transfer in molecular collisions involving large transition probabilities.— *J. Chem. Phys.*, 1963, vol. 38, N 11, p. 2641—2648.
 97. *Rice O. K.* On the recombination of iodine and bromine atoms.— *J. Chem. Phys.*, 1941, vol. 9, N 3, p. 258—262.
 98. *Rice O. K.* Reply to Careri's «Note on the rate of recombination of free atoms».— *J. Chem. Phys.*, 1953, vol. 21, N 4, p. 750—751.

99. *Rice O. K.* Nonequilibrium effects in the dissociation of diatomic molecules by a third body.— *J. Phys. Chem.*, 1963, vol. 67, N 1, p. 6—11.
100. *Ridley B. A., Smith W. M.* The vibrational relaxation of HCl ($v = 3, 2, 1$) by Cl-atom.— *Chem. Phys. Lett.*, 1971, vol. 9, N 5, p. 457—459.
101. *Tellinghuisen J.* Resolution of the visible-infrared absorption spectrum of I_2 into three contributing transitions.— *J. Chem. Phys.*, 1973, vol. 58, N 7, p. 2821—2834.
102. *Treanor C., Rich J., Rehm R.* Vibrational relaxation of anharmonic oscillators with exchange dominated collisions.— *J. Chem. Phys.*, 1968, vol. 48, N 4, p. 1798—1807.
103. *Tully F., Nee Y. T., Berry R. S.* Crossed molecular beam study of collision-induced dissociation of alkali halides.— *Chem. Phys. Lett.*, 1971, vol. 9, N 1, p. 80—84.
104. *Shin H. K.* Vibration-rotation-translation energy transfer in HF—HF and DF—DF.— *Chem. Phys. Lett.*, 1971, vol. 10, N 1, p. 81—85; Erratum: *Chem. Phys. Lett.*, 1971, vol. 11, N 5, p. 628.
105. *Widom B.* Collision theory of the kinetics of dissociation of diatomic molecules.— *J. Chem. Phys.*, 1959, vol. 31, N 4, p. 1027—1029.
106. *Winsdor M. W., Davidson N., Taylor R.* A study of vibrational relaxation in carbon monoxide by shock waves and infrared emission.— In: 7th Intern. Symp. on Combustion. Pittsburgh: The combustion institute, 1959, p. 80—86.
107. *Wray K. L.* Shock-tube study of the recombination of O atoms by Ar catalysts at high temperatures.— *J. Chem. Phys.*, 1963, vol. 38, N 7, p. 1518—1524.

Часть вторая

РЕАКЦИИ РАСПАДА МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Глава IV

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ. ЧИСЛО И ПЛОТНОСТЬ СОСТОЯНИЙ

§ 19. Константа скорости мономолекулярного распада. Статистическая постановка задачи

В теории распада трехатомных и более сложных молекул важное значение имеют понятия активной и активированной молекулы. Определение активной молекулы дано в начале § 1. Активированная молекула — это такая активная молекула, в которой на разрываемой связи (или, в более общем случае, на координате реакции) уже сосредоточена энергия, достаточная для реакции. Состояния активированной молекулы называются также активированными состояниями.

В термических условиях при значениях kT , много меньших теплоты реакции, время τ^* спонтанного распада активной молекулы, содержащей более двух атомов, много больше времени τ одного молекулярного столкновения. По порядку величины τ равно времени τ^+ распада активированной молекулы. Отношение τ^+/τ^* равно вероятности сосредоточения на координате реакции энергии, достаточной для реакции. В термических условиях эта вероятность для трехатомных или более сложных молекул очень мала (порядка 10^{-3} или менее)¹. Поэтому реакция мономолекулярного распада



трехатомных или более сложных молекул имеет две хорошо разделенные во времени стадии:

а) переход молекулы из неактивного состояния в активное при столкновении с частицей среды (стадия активации):



¹ Исключение может составить такая активация, при которой распределение энергии по степеням свободы активной молекулы не является более или менее случайным, и энергия с самого начала сосредоточена на разрываемой связи (см. § 34).

б) стадия спонтанного распада активной молекулы:



Стадию спонтанного распада при более детальном описании представляют в виде двух последовательных переходов (обратимого и необратимого):



где AB^+ — активированное состояние молекулы.

Константа скорости мономолекулярного распада определяется выражением

$$k = \sum k_i x_i, \quad (19.1)$$

где x_i — нормированная на единицу заселенность i -го квантового состояния; k_i — константа скорости спонтанного распада этого состояния. (Речь идет об определенном квантовом состоянии молекулы с точностью до ширины энергетического уровня, связанной с конечностью времени жизни состояния.) Вычисление константы скорости мономолекулярного распада сводится, следовательно, к определению квантовых состояний молекулы, к вычислению констант k_i и распределения заселенностей x_i , существующего в процессе необратимой реакции.

Из приведенной выше схемы (1)—(4) видно, что реакция мономолекулярного распада включает в себя почти все типы процессов, характерных вообще для химических реакций. Здесь и активация (или дезактивация) при столкновениях, и динамика внутримолекулярного движения возбужденной многоатомной системы, приводящая к спонтанному распаду. Точное теоретическое вычисление константы скорости столь сложной реакции не представляется возможным ни в настоящее время, ни в обозримом будущем.

Существует несколько теоретических моделей и приближений, упрощающих вычисление константы скорости мономолекулярного распада, начиная от простейшей схемы Линдемана и приближения одинаковых гармонических осцилляторов и кончая современными вариантами теории, связанными в случае сложных молекул с трудоемкими машинными расчетами и с использованием большого числа молекулярных параметров в качестве исходных данных. Из всех таких приближений наиболее удовлетворительное описание наблюдаемых закономерностей реакции дает статистическая теория, именуемая также теорией РРКМ по имени Райса, Рамспергера, Касселя и Маркуса, внесших наиболее значительный вклад в разработку основных положений теории.

В основе статистической теории лежит предположение об одинаковых заселенностях всех изоэнергетических состояний активной молекулы независимо от скорости активации и спонтанного распада. Поскольку, однако, скорости активации, в особенности скорости спонтанного распада различных изоэнергетических состояний, заведомо различны, одинаковая заселенность таких состояний в процессе реакции возможна лишь при условии быстрого

по сравнению со скоростью распада перемешивания состояний активной молекулы. Поэтому положение об одинаковой заселенности изоэнергетических состояний активной молекулы эквивалентно допущению о быстром перемешивании этих состояний. Это положение существенно упрощает расчет константы скорости мономолекулярной реакции, позволяя характеризовать скорость распада всех изоэнергетических состояний одной величиной — средней константой скорости распада, зависящей только от энергии. При низких давлениях из этого положения следует практически полный распад любого активного состояния за время до следующего дезактивационного столкновения.

Обозначив одинаковые заселенности x_i , относящиеся к одной и той же энергии, через $x(\epsilon)$, представим (19.1) в виде

$$k = \sum_{\epsilon} k(\epsilon) x(\epsilon) g(\epsilon), \quad (19.2)$$

где

$$k(\epsilon) = \frac{1}{g(\epsilon)} \left(\sum_i k_i \right)_{\epsilon=\text{const}}, \quad (19.3)$$

$g(\epsilon)$ — число состояний с энергией ϵ . В сумме (19.2) отличны от нуля лишь слагаемые с энергией, которая не меньше энергии диссоциации D молекулы (на два фрагмента). Эта энергия равна теплоте реакции в газовой фазе при абсолютном нуле температуры. (Если при реакции рвется только одна связь, то D — энергия разрыва связи.) Расстояния между соседними энергетическими уровнями многоатомной молекулы при $\epsilon \geq D$ всегда так малы, что сумму (19.2) можно заменить интегралом

$$k = \int_D^{\infty} k(\epsilon) x(\epsilon) \Omega(\epsilon) d\epsilon, \quad (19.4)$$

$\Omega(\epsilon)$ — плотность состояний (производная по энергии от числа всех состояний $N(\epsilon)$), энергия которых не больше ϵ .

Таким образом, задача о вычислении k в статистическом приближении сводится к определению плотности уровней $\Omega(\epsilon)$, удельной константы скорости спонтанного распада $k(\epsilon)$, заселенностей $x(\epsilon)$ и, наконец, к вычислению интеграла (19.4). Заселенности $x(\epsilon)$ выражаются через числа молекул $N_{\text{AB}}(\epsilon)$, находящихся в данном единичном квантовом состоянии с энергией ϵ в единице объема:

$$x(\epsilon) = N_{\text{AB}}(\epsilon) / N_{\text{AB}},$$

N_{AB} — число молекул в единице объема. Очевидно, что $x(\epsilon)$ удовлетворяют условию нормировки

$$\int_0^{\infty} x(\epsilon) \Omega(\epsilon) d\epsilon = 1. \quad (19.5)$$

Числа $N_{AB}(\varepsilon)$ определяются системой обыкновенных линейных дифференциальных уравнений

$$\frac{dN_{AB}(\varepsilon)}{dt} = -[v + k(\varepsilon)] N_{AB}(\varepsilon) + \sum_{\varepsilon'} v(\varepsilon, \varepsilon') N_{AB}(\varepsilon') g(\varepsilon')$$

или соответствующим интегродифференциальным уравнением (master equation)

$$\frac{dN_{AB}(\varepsilon)}{dt} = -[v + k(\varepsilon)] N_{AB}(\varepsilon) + \int_0^{\infty} v(\varepsilon, \varepsilon') N_{AB}(\varepsilon') \Omega(\varepsilon') d\varepsilon', \quad (19.6)$$

где $v(\varepsilon, \varepsilon')$ — вероятность перехода из единичного квантового состояния с энергией ε' в единичное состояние с энергией ε при столкновении, умноженная на число столкновений в единицу времени v . Иными словами, $v(\varepsilon, \varepsilon')$ — число указанных переходов в единицу времени, отнесенное к одной молекуле АВ. Числа v и $v(\varepsilon, \varepsilon')$ связаны соотношением

$$v = \int_0^{\infty} v(\varepsilon, \varepsilon') \Omega(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (19.7)$$

Для переходов в термодинамически равновесной среде числа $v(\varepsilon, \varepsilon')$ удовлетворяют принципу детального равновесия:

$$v(\varepsilon, \varepsilon') = v(\varepsilon', \varepsilon) \exp(\Theta' - \Theta). \quad (19.8)$$

Начальные условия для уравнения (19.6) должны соответствовать необратимому течению реакции (поскольку в этом уравнении не учтена реакция рекомбинации). Если в начальный момент времени средняя энергия молекулы $\bar{\varepsilon} \ll D$, то после некоторого индукционного периода, в течение которого реагирует относительно малая доля молекул (см. § 1), решение уравнения (19.6) выходит на асимптотический режим, в котором при фиксированной температуре и плотности все $N_{AB}(\varepsilon)$ уменьшаются со временем пропорционально $e^{\lambda t}$ ($\lambda < 0$) и, следовательно, $x(\varepsilon)$ не зависит от времени.

В асимптотическом режиме реакции $x(\varepsilon)$ определяется интегральным уравнением

$$[v + \lambda + k(\varepsilon)] x(\varepsilon) = \int_0^{\infty} v(\varepsilon, \varepsilon') x(\varepsilon') \Omega(\varepsilon') d\varepsilon'. \quad (19.9)$$

Константа скорости мономолекулярного распада как величина, не зависящая от времени явно, определяется именно для этого асимптотического стационарного распределения $x(\varepsilon)$. Покажем, что $-\lambda$ тождественно равно константе скорости мономолекулярного распада k , определенной интегралом (19.4). Умножая (19.9) на $\Omega(\varepsilon)$, интегрируя по ε в пределах от 0 до ∞ и принимая

во внимание нормировку (19.5) и соотношение (19.7), имеем

$$v + \lambda + \int_0^{\infty} k(\varepsilon) x(\varepsilon) \Omega(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\infty} x(\varepsilon') \Omega(\varepsilon') d\varepsilon' \int_0^{\infty} v(\varepsilon, \varepsilon') \Omega(\varepsilon) d\varepsilon = v.$$

Отсюда непосредственно следует

$$k = -\lambda, \quad (19.10)$$

так как $k(\varepsilon) = 0$ при $\varepsilon \leq D$.

Отношение $x(\varepsilon)$ к равновесной заселенности $\bar{x}(\varepsilon) = \exp(-\Theta)/z$ удовлетворяет уравнению

$$[v - k + k(\varepsilon)] X(\varepsilon) = \int_0^{\infty} v(\varepsilon', \varepsilon) X(\varepsilon') \Omega(\varepsilon') d\varepsilon', \quad (19.11)$$

$$X(\varepsilon) \equiv x(\varepsilon)/\bar{x}(\varepsilon).$$

Это уравнение следует из (19.8)—(19.10).

Функция $v(\varepsilon, \varepsilon')$, являющаяся ядром рассматриваемых интегральных уравнений, может быть симметризована [подобно тому как это было сделано с матрицей k_{pq} коэффициентов системы линейных дифференциальных уравнений (см. § 1)] путем замены в (19.9) искомой заселенности $x(\varepsilon)$ на $\sqrt{x(\varepsilon) X(\varepsilon)}$ или на $x(\varepsilon) \exp(\Theta/2)$. Симметризованное ядро имеет вид

$$v(\varepsilon, \varepsilon') \exp[(\Theta - \Theta')/2].$$

Вычисление функции $v(\varepsilon, \varepsilon')$ выходит в общем случае за рамки статистической теории и является одной из основных задач динамики молекулярных столкновений. Эта задача пока еще далека от последовательного решения. Взамен такого решения существует ряд моделей активации, в той или иной мере аппроксимирующих $v(\varepsilon, \varepsilon')$. Аналогичное положение имеет место с удельной константой скорости спонтанного распада $k(\varepsilon)$ и с плотностью состояний при больших энергиях ($\varepsilon \simeq D$).

Для выяснения основных закономерностей энергетической зависимости $\Omega(\varepsilon)$, $k(\varepsilon)$ и $v(\varepsilon, \varepsilon')$ и зависимости константы скорости мономолекулярного распада от температуры и плотности удобно исходить из простых, но качественно правильных моделей. Такие модели во многих случаях служат также подходящей базой для введения дальнейших поправок и усовершенствований. Основные варианты простых и уточненных моделей и приближений для расчета плотности состояний, удельной константы скорости спонтанного распада и констант скорости активации рассматриваются в следующих параграфах этой главы.

§ 20. Число и плотность состояний

Выражения для плотности состояний имеют наиболее простой вид при больших энергиях, отвечающих квазиклассическому движению. Колебания квазиклассичны, если энергия колебательной

степени свободы $\varepsilon \gg \hbar\omega$. Вращательное и поступательное движение молекул являются квазиклассическими практически при всех энергиях, представляющих интерес для газофазной химической кинетики. Квазиклассическое число состояний $W(\varepsilon)$ пропорционально интервалу энергии $d\varepsilon$ для каждого гармонического осциллятора и $d\varepsilon/\sqrt{\varepsilon}$ для каждой вращательной или поступательной степени свободы. Полный дифференциал числа состояний для нескольких степеней свободы равен произведению соответствующих дифференциалов для каждой степени свободы. Поэтому из указанной энергетической зависимости непосредственно получаются следующие выражения для числа состояний $W(\varepsilon)$ системы f степеней свободы с энергией, не превышающей ε :

$$W(\varepsilon) = A\varepsilon^s, \quad (20.1)$$

где коэффициент A зависит от s и от формы движения; $s = f$ для колебательных и $s = f/2$ для вращательных или поступательных степеней свободы.

Плотность состояний $\Omega(\varepsilon)$ получается дифференцированием (20.1):

$$\Omega(\varepsilon) = sA\varepsilon^{s-1}. \quad (20.2)$$

Коэффициенты sA (а следовательно, и коэффициенты A) выражаются через классические статистические суммы z соответствующих групп степеней свободы, связанные с плотностью состояний соотношением

$$z = \int_0^\infty \Omega(\varepsilon) e^{-\varepsilon/\theta} d\varepsilon. \quad (20.3)$$

Подставляя (20.2) в (20.3) и интегрируя, находим

$$sA = \frac{z}{(kT)^s \Gamma(s)}, \quad \Omega(\varepsilon) = \frac{z\theta^{s-1}}{kT\Gamma(s)}, \quad W(\varepsilon) = \frac{z\theta^s}{\Gamma(s+1)}, \quad (20.4)$$

где $\Gamma(s)$ — гамма-функция, равная $s-1$ для целых s (см.²).

Плотность и число состояний, конечно, не зависят от температуры. Формулы (20.4), которые содержат статистические суммы, зависящие от температуры, являются всего лишь удобной формой записи $\Omega(\varepsilon)$ и $W(\varepsilon)$.

Приведем известные из статистической физики выражения для классических статистических сумм:

$$z^t = \left(\frac{\mu kT}{2\pi\hbar^2} \right)^s \quad \text{— поступательное движение,} \quad (20.5)$$

² Для полуцелых f при вычислении $\Gamma(f)$ можно воспользоваться формулами $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$, $\Gamma(f+1) = f\Gamma(f)$. Кроме того, для полуцелых f с хорошей точностью справедливо $\Gamma(f+1) = (f-1/2)! \sqrt{f+0,26}$, $f \gg 1/2$.

$$z_{(1)}^r = \sqrt{\frac{2\pi I_1 kT}{\hbar}} - \text{одномерное вращение}^3, \quad (20.6)$$

$$z_{(2)}^r = \frac{2IkT}{\hbar^2} - \text{двумерное вращение (линейная молекула)}$$

$$I_1 = I_2 = I), \quad (20.7)$$

$$z_{(3)}^r = \frac{\sqrt{8I_1 I_2 I_3} (kT)^{3/2}}{\hbar^3} - \text{трехмерное вращение}, \quad (20.8)$$

$$z_{(1)}^v = \prod_{i=1}^n \left(\frac{kT}{\hbar \omega_i} \right) - \text{колебания}. \quad (20.9)$$

Здесь μ — масса частицы, совершающей поступательное движение (для относительного движения двух частиц μ — приведенная масса); I_i — главные моменты инерции молекулы; ω_i — циклические частоты нормальных колебаний.

При решении уравнения (19.9) для сложных молекул, а также при определении $k(\epsilon)$ нужно знать числа колебательных состояний для относительно малых энергий, отвечающих квантовому характеру колебаний каждого осциллятора. При энергиях порядка $\hbar\omega_i$ функция $W(\epsilon)$ имеет ярко выраженный ступенчатый характер. В этом случае наряду с $W(\epsilon)$ удобной характеристикой колебательного спектра является уже не плотность состояний, а статистический вес $g(\epsilon_i)$ (степень вырождения) каждого уровня:

$$g(\epsilon_i) = W(\epsilon_i) - W(\epsilon_{i-1}). \quad (20.10)$$

Для системы n осцилляторов с одинаковыми частотами $\epsilon_i = i\hbar\omega$, при этом статистический вес уровня ϵ_i определяется числом размещений i квантов по n осцилляторам (см. [54]):

$$g(\epsilon_i) = (i + n - 1)!/i! (n - 1)!, \quad i = \epsilon_i/\hbar\omega. \quad (20.11)$$

Выражение для $W(\epsilon_i)$ получается аналогично, путем формального увеличения числа осцилляторов на единицу

$$W(\epsilon_i) = (i + n)!/(i!n!). \quad (20.12)$$

Формулы (20.11), (20.12) справедливы при любых энергиях. Естественно попытаться применить их к системе осцилляторов с разными частотами, подставив в качестве ω в (20.11) и (20.12) некоторое эффективное среднее от всех частот ω . Способ усреднения можно установить, сравнив выражения (20.4) и (20.12) при высоких энергиях:

$$\epsilon_i \gg n\hbar\omega. \quad (20.13)$$

³ В дальнейшем для поступательных и вращательных статистических сумм используются только классические выражения и знак « $\sim$ » над z^t и z^r не ставится.

При условии (20.13) с хорошей точностью

$$(i + n - 1)(i + n - 2) \dots (i + 1) = (i + n/2)^{n-1} \quad (20.14)$$

и, следовательно,

$$g(\varepsilon_i) = \frac{(i + n/2)^{n-1}}{(n-1)!} \equiv \frac{1}{(n-1)!} \left(\frac{\varepsilon_i + \varepsilon_0}{\hbar \bar{\omega}} \right)^{n-1}, \quad \varepsilon_0 \equiv \frac{n\hbar\bar{\omega}}{2}, \quad (20.15)$$

$$W(\varepsilon_i) = \frac{[i + (n+1)/2]^n}{n!}, \quad \Omega(\varepsilon_i) = \frac{g(\varepsilon_i)}{\hbar \bar{\omega}}. \quad (20.16)$$

Здесь i и ε_i рассматриваются как непрерывные переменные. Из сравнения (20.4), (20.9) и (20.15) видно, что искомым эффективным средним является среднее геометрическое

$$\bar{\omega} = \left(\prod_1^n \omega_i \right)^{1/n}. \quad (20.17)$$

Формула (20.16) получена Маркусом и Райсом [90]⁴. При энергиях $\varepsilon \gtrsim 10\varepsilon_0$ эта формула воспроизводит результаты точных расчетов с погрешностью порядка 1% или менее, но при $\varepsilon \lesssim \varepsilon_0$ она ведет к переоценке $g(\varepsilon)$ на порядки величин.

Большая погрешность формулы (20.16) при малых энергиях в основном связана с приближением (20.14). Если этим приближением не пользоваться и среднюю геометрическую частоту подставить в исходную точную формулу (20.12), выразив через $\bar{\omega}$ число i , согласно соотношению $i = \varepsilon_i / \hbar \bar{\omega}$, то $W(\varepsilon_i)$ и $g(\varepsilon_i)$ можно представить в виде

$$W(\varepsilon_i) = \frac{\Gamma(i + n + 1)}{\Gamma(i + 1) \Gamma(n + 1)}, \quad g(\varepsilon_i) = \frac{\Gamma(i + n)}{\Gamma(i + 1) \Gamma(n)}, \quad (20.18)$$

или, преобразуя гамма-функции по формуле Стирлинга,

$$W(\varepsilon_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{(i + n)^{i+n+1/2}}{i^{i+1/2} n^{n+1/2}}, \quad (20.19)$$

$$g(\varepsilon_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{(i + n - 1)^{i+n-1/2}}{i^{i+1/2} (n-1)^{n-1/2}}.$$

Сравнение расчетов по формуле (20.19) с точными на примере ряда молекул показывает (см. табл. 4 и 5 для хлороформа и циклопропана), что формула (20.19) воспроизводит числа $W(\varepsilon_i)$ с точностью до множителя 1,2—1,7 при любых малых энергиях, при которых ступенчатая функция $W(\varepsilon_i)$ может быть представлена гладкой функцией с такой же точностью.

Интерполяционная формула для $W(\varepsilon)$, имеющая погрешность, близкую к минимальной возможной при «гладкой» аппроксима-

⁴ В [90] формула для $\Omega(\varepsilon_i)$ получена иным способом, причем в отличие от (20.16) в нее в качестве ε_0 входит произведение $n\hbar/2$ на среднюю арифметическую частоту. В таком приближении ε_0 тождественно равно энергии нулевых колебаний n осцилляторов.

Таблица 4

Числа колебательных состояний молекулы хлороформа CHCl_3 , рассчитанные различными методами (частоты колебаний: 3033, 1205(2), 760(2), 667, 364, 260(2) см^{-1} [54, 96]; $\bar{\omega} = 702,65 \text{ см}^{-1}$)

ϵ , ккал/моль	Формула Маркуса — Райса (20.16)	Формула (20.19)	Формула Виттена — Рабиновича (20.20)	Расчет с группировкой частот *	Точный расчет [54]
1	61,7	4,09	2,40	4	—
2	119	10,8	9,67	10	—
3	220	25,8	28,9	32	—
4	391	56,7	71	67	—
6	1116	223	316	331	—
8	2857	718	1072	1086	—
10	6691	2000	3045	3151	3041
20	$1,91 \cdot 10^5$	$9,11 \cdot 10^4$	$1,35 \cdot 10^5$	$1,34 \cdot 10^5$	$1,348 \cdot 10^5$
30	$2,18 \cdot 10^6$	$1,28 \cdot 10^6$	$1,79 \cdot 10^6$	$1,77 \cdot 10^6$	$1,787 \cdot 10^6$
40	$1,48 \cdot 10^7$	$9,8 \cdot 10^6$	$1,31 \cdot 10^7$	$1,30 \cdot 10^7$	$1,302 \cdot 10^7$
60	$2,75 \cdot 10^8$	$2,07 \cdot 10^8$	$2,58 \cdot 10^8$	$2,56 \cdot 10^8$	$2,570 \cdot 10^8$

* Использовалась следующая группировка частот 3033; 1205(2), 727,64(3); 290,86(3).

Таблица 5

Числа колебательных состояний молекулы циклопропана, рассчитанные различными методами (группировка частот [54, 98]: 3221(6), 1478(3), 1118(7), 878(3), 749(2) см^{-1} ; $\bar{\omega} = 1463,86 \text{ см}^{-1}$)

ϵ , ккал/моль	Формула Маркуса — Райса (20.16)	Формула (20.19)	Формула Виттена — Рабиновича (20.20)	Точный расчет с группировкой частот
10	$5,45 \cdot 10^1$	609	717	802
30	$2,09 \cdot 10^7$	$1,5 \cdot 10^6$	$2,65 \cdot 10^6$	$2,69 \cdot 10^6$
50	$2,15 \cdot 10^9$	$3,4 \cdot 10^8$	$6,15 \cdot 10^8$	$6,12 \cdot 10^8$
100	$9,94 \cdot 10^{12}$	$3,5 \cdot 10^{12}$	$5,90 \cdot 10^{12}$	$5,84 \cdot 10^{12}$

Примечание. Данные для циклопропана, кроме результата расчетов по формуле (20.19), заимствованы из [54].

ции ступенчатой функции, получена Виттеном и Рабиновичем [112]. Эта формула является обобщением (20.15) и имеет вид

$$W(\epsilon) = \frac{1}{n!} \left(\frac{\epsilon + a\epsilon_0}{\hbar\omega} \right)^n, \quad (20.20)$$

$$a = 1 - \beta w(x), \quad x \equiv \epsilon/\epsilon_0,$$

$$\beta = \frac{n-1}{n} \frac{\sum_1^n \omega_i^2}{\left(\sum_1^n \omega_i \right)^2},$$

$\varepsilon_0 = \hbar \Sigma \omega_i / 2$ — энергия нулевых колебаний. Функция $w(x)$ определена формулами

$$\begin{aligned} w(x) &= (5,00x + 2,73 \sqrt{x} + 3,51)^{-1} & 0,1 < x < 1,0, \\ w(x) &= \exp(-2,4191 x^{0,25}) & 1,0 < x < 8,0. \end{aligned}$$

Результаты расчетов $W(\varepsilon)$ по формуле (20.20) для молекул хлороформа и циклопропана приведены выше. О других работах, посвященных приближенным вычислениям $W(\varepsilon)$ (в том числе основанных на использовании метода обратного преобразования Лапласа для статистической суммы), см. в [54, 77, 78].

Для активированной молекулы роль энергии, распределяемой по осцилляторам, играет разность $\varepsilon - D$, которая в термических условиях столь мала, что точность аппроксимации $W(\varepsilon)$ любой гладкой функцией может оказаться недостаточной. В связи с этим обсудим вопрос о степени «гладкости» функции $W(\varepsilon)$.

Для системы n осцилляторов с одинаковыми частотами

$$\frac{W(\varepsilon_{i+1}) - W(\varepsilon_i)}{W(\varepsilon_i)} = \frac{n}{i+1}. \quad (20.21)$$

Следовательно, числа состояний такой системы не могут быть аппроксимированы гладкой функцией с погрешностью, меньшей $n/(2i+2)$. Однако реальные многоатомные молекулы характеризуются широким спектром частот, и уже при $\varepsilon \gtrsim 2\hbar\bar{\omega}$ интервал энергии $\hbar\bar{\omega}$ довольно равномерно заполнен уровнями, соответствующими всевозможным распределениям колебательных квантов по осцилляторам с различными частотами. Расстояния между соседними уровнями при этом имеют порядок величины $\hbar\bar{\omega}/g(\varepsilon_i)$, где $g(\varepsilon_i)$ определено формулой (20.11), в которой в данном случае n имеет смысл числа осцилляторов с разными частотами (от числа одинаковых осцилляторов зависит лишь статистический вес уровней, но не расстояния между ними). Соответственно в $g(\varepsilon_i)$ раз уменьшаются скачки $\Delta W/W$ по сравнению с (20.21) и минимальная погрешность аппроксимации $W(\varepsilon)$ плавной функцией составляет около $n/[2g(\varepsilon_i)(i+1)]$. Для тех значений $\varepsilon - D$ активированной молекулы, при которых погрешность подобной аппроксимации недопустимо велика, вычисление $W(\varepsilon)$ выполняется непосредственным суммированием. Эта задача при известном наборе частот нормальных колебаний легко программируется и вычисляется на ЭВМ. Для сокращения времени счета подгруппы осцилляторов с одинаковыми или близкими частотами рассматриваются как один осциллятор со средней геометрической для данной подгруппы частотой и со статистическим весом

$$g_l(\varepsilon_{il}) = \frac{(i+l-1)!}{i!(l-1)!}, \quad i = \varepsilon_{il}/\hbar\bar{\omega}_l,$$

где l и ε_{il} — число осцилляторов и энергия подгруппы (см. расчет с группировкой частот в табл. 4 и 5).

Приведенные выше методы вычислений и конкретные выражения для $W(\varepsilon)$ и $\Omega(\varepsilon)$ относятся к системе гармонических осцилляторов. Вследствие ангармонизма, присущего всем молекулярным колебаниям, фактическая плотность уровней $\Omega(\varepsilon)$ отличается от вычисленной в гармоническом приближении, причем тем сильнее, чем больше энергия колебаний. Ангармонические поправки, связанные с различными колебательными модами и степенью их возбуждения, могут быть разного знака, но в целом вследствие увеличения среднего размера молекулы с ростом энергии $\Omega(\varepsilon) > \Omega(\varepsilon)_{\text{гарм.}}$. Ангармонизм молекулярных колебаний при $\varepsilon \gg \hbar\omega$ является достаточным для того, чтобы даже при малом внешнем воздействии со стороны других молекул, находящихся на больших расстояниях (воздействия, которое происходит как бы в промежутках времени между столкновениями), внутримолекулярное движение было близким к эргодическому. Тем не менее подсчет плотности колебательных состояний в гармоническом приближении не приводит к большим погрешностям по той причине, что основной вклад в $\Omega(\varepsilon)$ для сильно возбужденной молекулы вносят состояния с почти равными энергиями всех осцилляторов. При этом на каждую колебательную степень свободы молекулы приходится сравнительно небольшая энергия. Для иллюстрации сказанного вычислим плотность колебательных состояний модельной молекулы, имеющей n осцилляторов, плотность уровней каждого из которых не постоянна (как это было бы в гармоническом приближении), а растет с энергией осциллятора, как $\exp(\varepsilon_i/D)$. Плотность колебательных состояний такой молекулы при больших энергиях представляется в виде

$$\begin{aligned}\Omega(\varepsilon) &= \frac{d}{d\varepsilon} \int_0^\varepsilon \frac{d\varepsilon_1}{\hbar\omega_1} \int_0^{\varepsilon-\varepsilon_1} \frac{d\varepsilon_2}{\hbar\omega_2} \dots \int_0^{\varepsilon-\varepsilon_1-\dots-\varepsilon_{n-1}} e^{\sum \varepsilon_i/D} \frac{d\varepsilon_n}{\hbar\omega_n} = \\ &= \int_0^\varepsilon \frac{d\varepsilon_1}{\hbar\omega_1} \int_0^{\varepsilon-\varepsilon_1} \frac{d\varepsilon_2}{\hbar\omega_2} \dots \frac{d}{d\varepsilon} \int_0^{\varepsilon-\varepsilon_1-\dots-\varepsilon_{n-1}} e^{\sum \varepsilon_i/D} \frac{d\varepsilon_n}{\hbar\omega_n} = e^{\varepsilon/D} \Omega(\varepsilon)_{\text{гарм.}}\end{aligned}$$

Для активной молекулы ($\varepsilon \simeq D$) отсюда следует

$$\Omega(D) \simeq \Omega(D)_{\text{гарм.}} e.$$

Этот расчет показывает, что даже довольно сильная ангармоничность каждого осциллятора приводит к увеличению $\Omega(D)$ всего лишь в 2—3 раза. В ряде работ [54, 107] при вычислении $\Omega(\varepsilon)$ вводится на основании тех или иных модельных представлений поправочный множитель на ангармонизм колебаний, который при энергии $\varepsilon \simeq D$ обычно заключен в пределах 1—2. Значительно бóльшая поправка возможна в случае молекул с ярко выраженными дальнедействующими ионными связями. Точные значения ангармонических поправок могут быть найдены только после того, как будут известны потенциальные поверхности внутримолекулярного взаимодействия.

§ 21. Полное число и полная плотность состояний

При аппроксимации числа состояний отдельных подсистем гладкими функциями плотность уровней и число состояний системы, образованной двумя подсистемами 1 и 2, определяются следующими интегралами:

$$\Omega_{1,2}(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon} \Omega_1(x) \Omega_2(\varepsilon - x) dx, \quad (21.1)$$

$$W_{1,2}(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon} dy \int_0^y \Omega_1(x) \Omega_2(y - x) dx = \int_0^{\varepsilon} W_1(x) \Omega_2(\varepsilon - x) dx. \quad (21.2)$$

При степенной зависимости $\Omega_1(x)$ и $\Omega_2(\varepsilon - x)$ типа (20.1) из (21.1) и (21.2) в полной аналогии с (20.4) следует

$$\Omega_{1,2}(\varepsilon) = \frac{\tilde{z}_{1,2} \Theta^{s-1}}{kT\Gamma(s)}, \quad W_{1,2}(\varepsilon) = \frac{\tilde{z}_{1,2} \Theta^s}{\Gamma(s+1)}, \quad (21.3)$$

где $\tilde{z}_{1,2} = \tilde{z}_1 \tilde{z}_2$ — классическая статистическая сумма системы; s — число степеней свободы системы (здесь, как и в (20.4), вклад каждой вращательной или поступательной степени свободы в сумму s равен $1/2$). Точно так же для произвольного числа подсистем с полным числом степеней свободы $s = f_{\text{кол}} + (f_{\text{вр}} + f_{\text{пост}})/2$

$$\Omega(\varepsilon) = \frac{\tilde{z} \Theta^{s-1}}{kT\Gamma(s)}, \quad W(\varepsilon) = \frac{\tilde{z} \Theta^s}{\Gamma(s+1)}, \quad (21.4)$$

$\tilde{z}$ — классическая статистическая сумма всех подсистем.

При вычислении полного числа колебательных и вращательных состояний многоатомной молекулы, представленного интегралом (21.2), следует иметь в виду, что основной вклад в (21.2) вносят состояния, для которых энергия колебательной подсистемы близка к верхнему пределу интеграла (так как в многоатомной молекуле число колебательных степеней свободы много больше половины числа вращательных степеней свободы). Это обстоятельство существенно при выборе приближения для плотности колебательных состояний. В тех случаях, когда точность степенного приближения для $W_1(x)$ недостаточна, но еще допустима аппроксимация $W_1(x)$ гладкой функцией, интеграл (21.2) может быть вычислен аналитически в приближениях (20.18), (20.19) для $W(\varepsilon_i)$ и $g(\varepsilon_i)$ или численными методами с использованием более точного приближения (20.20). Заметим, что в приближениях (20.18) и (20.19) плотность колебательных состояний связана со статистическим весом $g(\varepsilon_i)$ соотношением (20.16).

При определении полного числа колебательных и вращательных состояний молекулы в случае четного числа m вращательных степеней свободы подстановка в (21.2) приближения (20.18) и

(20.19) и интегрирование по частям дают ⁵

$$W_{1,2}(\varepsilon) \approx \frac{z^r \Gamma(i+f+1)}{\Gamma(i+1)\Gamma(f+1)} \left(\frac{\hbar\bar{\omega}}{kT} \right)^{m/2} \approx \\ \approx \frac{z^r}{\sqrt{2\pi}} \frac{(i+f)^{i+f+0,5}}{i^{i+0,5}f^{f+0,5}} \left(\frac{\hbar\bar{\omega}}{kT} \right)^{m/2}, \quad i = \frac{\varepsilon}{\hbar\bar{\omega}}; \quad f = n + \frac{m}{2}, \quad (21.5)$$

n — число колебательных степеней свободы. В случае нечетного числа вращательных степеней свободы формулу (21.5) можно рассматривать как естественную интерполяцию.

Наконец, если полная энергия колебаний и вращений столь мала, что аппроксимация числа колебательных состояний гладкой функцией недопустима, то число $W(\varepsilon)$ находится путем прямого суммирования по формуле

$$W_1(\varepsilon) = \sum_{\varepsilon_i \leq \varepsilon} g(\varepsilon_i) W_r(\varepsilon - \varepsilon_i). \quad (21.6)$$

Входящие в (21.6) числа вращательных состояний W_r определены выражением (20.4). Статистический вес колебательного уровня $g(\varepsilon_i)$ отличен от единицы только для тех уровней, в которых представлены возбужденные состояния вырожденной колебательной моды. В общем случае нескольких групп кратных частот, представленных в данном энергетическом уровне ε , статистический вес $g(\varepsilon)$ определяется произведением $g(\varepsilon) = \prod_n g_n$, где g_n — статистический вес состояния группы n , определяемый по формуле (20.11), в которую в качестве f следует подставить кратность вырождения для группы n , а в качестве i — число квантов группы n , представленных в энергетическом уровне ε .

В соответствии с (21.6) для плотности колебательных и вращательных состояний справедлива формула

$$\Omega(\varepsilon) = \sum_{\varepsilon_i \leq \varepsilon} g(\varepsilon_i) \Omega_r(\varepsilon - \varepsilon_i). \quad (21.7)$$

⁵ Результат (21.5) получен в приближении $\int_0^\varepsilon g(\varepsilon_1) (d\varepsilon_1/\hbar\bar{\omega}) = W(\varepsilon)$, где $g(\varepsilon)$ и $W(\varepsilon)$ определены формулами (20.18). Численное интегрирование (21.2) для ряда значений ε и n показало, что погрешность такого приближения не больше, чем для исходной аппроксимации (20.18).

Глава V

УДЕЛЬНАЯ КОНСТАНТА СКОРОСТИ СПОНТАННОГО РАСПАДА И ПРЕДЕЛ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

§ 22. Удельная константа скорости спонтанного распада

Согласно схеме (1)—(4), приведенной в § 19, непосредственно распадаются только активированные молекулы. Поэтому формулу (19.3) можно представить в виде

$$k(\varepsilon) = \frac{\sum (k_i^+)_{\varepsilon=\text{const}}}{g(\varepsilon)} \frac{x^+(\varepsilon)}{x(\varepsilon)}, \quad (22.1)$$

где k_i^+ — константа скорости распада i -го активированного состояния; $x^+(\varepsilon)/x(\varepsilon)$ — отношение заселенности одного невырожденного квантового состояния активированной и активной молекул.

По своему смыслу активированные состояния являются приближенной границей — узким слоем (s^+) фазового пространства внутримолекулярных степеней свободы, который отделяет активные состояния молекулы от состояний продуктов реакции и прохождение через который означает необратимую реакцию. К реакции приводит только движение в направлении, ортогональном s^+ , характеризующее парой обобщенных координат — пространственной координатой r и импульсом P . Эти две обобщенные координаты называют координатой (или координатами) реакции.

В простейшем случае растяжения и разрыва одной химической связи пространственная координата реакции направлена по связи и может быть отождествлена с длиной последней. Для того чтобы слой s^+ действительно обладал указанными свойствами, по одну сторону от него обмен энергией между координатой реакции и остальными степенями свободы должен быть достаточно эффективным (обеспечивающим равенство заселенностей изоэнергетических состояний активной молекулы), а по другую сторону — практически прекращаться (необратимая реакция). Вдали от точки минимума потенциальная энергия сильно, примерно экспоненциально, зависит от межуатомных расстояний в молекуле. Это и позволяет приближенно заменить область перехода от сильного к слабому взаимодействию узким слоем, которому на координате реакции соответствует отрезок Δr , малый по сравнению с равновесными длинами связей.

Кроме указанного геометрического условия (расположения внутри слоя s^+), активированные состояния должны удовлетворять энергетическому условию: энергия, сосредоточенная на координате реакции должна быть достаточной для реакции. Этим и прекращением взаимодействия координаты реакции с другими степенями свободы обеспечивается необратимость реакции при пересечении внешней границы слоя s^+ .

Среднее время выхода i -го состояния, характеризующегося скоростью движения по координате реакции $v_i > 0$, из слоя s^+ через его наружную границу равно $\Delta r/2v_i$, и, следовательно,

$$k_i^+ = 2v_i/\Delta r, \quad v_i > 0. \quad (22.2)$$

Очевидно, что в случае достаточно узкого слоя s^+ такая же константа характеризует и скорость выхода из слоя через внутреннюю границу. Для заселенности $x^+(\epsilon)$ поэтому имеем

$$\frac{dx^+(\epsilon)}{dt} = k_i^+ x(\epsilon) - 2k_i^+ x^+(\epsilon). \quad (22.3)$$

Первое слагаемое справа в (22.3) выражает скорость перехода из активных в активированные состояния, а второе — суммарную скорость выхода из слоя через внутреннюю и внешнюю поверхности слоя s^+ (возвращение в активные состояния и необратимая реакция). Из (22.3) для квазистационарной стадии реакции следует

$$x^+(\epsilon) = x(\epsilon)/2. \quad (22.4)$$

Отметим, что в литературе нередко приводятся формула (22.4) и выражение для $k(\epsilon)$, которое следует из (22.1) после подстановки отношения заселенностей из (22.4) без множителя $1/2$ (см., например, [54]). Однако при этом и выражение (22.2) для k_{i+} дается без множителя 2, так что в окончательном результате для $k(\epsilon)$ эти две неточности взаимно компенсируются.

Подстановка (22.2) и (22.4) в (22.1) дает

$$k(\epsilon) = \left[\sum_{v_i > 0} (v_i/\Delta r)_{\epsilon=\text{const}} \right] / g(\epsilon). \quad (22.5)$$

При квазиклассическом описании движения по координате реакции суммирование (22.5) выполняется наиболее просто, если в числителе и знаменателе перейти от чисел к плотностям состояний и плотность состояний активированной молекулы, отвечающих каждому заданному значению v_i , выразить аналогично слагаемым суммы (21.6) в виде

$$g_{vr}^+(\epsilon_i) \Omega_t(E),$$

где g_{vr}^+ — статистический вес колебательно-вращательного уровня активированной молекулы, исключая координату реакции; ϵ_i — энергия этого уровня; $\Omega_t(E)$ и E — плотность состояний и энергия для движения по координате реакции соответственно. При этом из (22.5) следует

$$k(\epsilon) = \frac{\sum_{\epsilon_i=0}^{\epsilon^+} g_{vr}^+(\epsilon_i) \Omega_t(E) v(E)}{2\Omega(\epsilon) \Delta r}, \quad (22.6)$$

$$\epsilon^+ = \epsilon - D > 0, \quad E \equiv \epsilon - \epsilon_i.$$

Множителем 2 в знаменателе (22.6) учитывается, что из всех состояний, по которым берется сумма (22.6), только половина удов-

летворяет условию $v(E) > 0$. Для квазиклассического одномерного движения по координате реакции в интервале Δr имеем

$$\Omega_t(E) = \frac{2\Delta r}{h} \left(\frac{\partial}{\partial r} \int_0^r \frac{\partial p}{\partial E} dr' \right)_{r=r^+} = \frac{2\Delta r}{h\nu(E)}. \quad (22.7)$$

Подставляя (22.7) в (22.6), находим

$$k(\varepsilon) = \frac{1}{h} \frac{W_{vr}^+(\varepsilon^+)}{\Omega(\varepsilon)}, \quad (22.8)$$

где $W_{vr}^+(\varepsilon^+)$ — число колебательно-вращательных состояний активированной молекулы с энергией от нуля до ε^+ . Подчеркнем еще раз, что при подсчете W_{vr}^+ учитываются все состояния, кроме относящихся к координате реакции.

Окончательное выражение (22.8) не зависит от Δr . Это является следствием малости Δr , достаточной в том смысле, что можно не конкретизировать точку $r = r^+$, принадлежащую интервалу Δr , в которой вычисляется $W_{vr}^+(\varepsilon^+)$. В пределе $\Delta r \rightarrow 0$ числитель (19.3) с самого начала удобнее представить не в виде $\sum k_i$, а в виде локальной плотности потока J^+ через критическую поверхность $r = r^+$:

$$J^+ = h^{-1} \left(\sum_i v_i \frac{\partial}{\partial r} \int_0^r \frac{\partial p}{\partial E} dr' \right)_{r=r^+}, \quad k(\varepsilon) = \frac{J^+}{\Omega(\varepsilon)}.$$

Отсюда с учетом (22.7) непосредственно следует (22.8).

Разным активированным состояниям в общем случае соответствует разное расположение атомов в молекуле. Однако в практических расчетах геометрия активированной молекулы (длины связей и углы между ними) полагается либо вообще не зависящей от энергии, вращательного момента и других переменных, характеризующих внутримолекулярное состояние, либо зависящей от относительно небольшого числа таких переменных. Вопрос о размерах активированной молекулы и о связи критического значения координаты реакции с вращательным моментом обсуждается в § 29. Здесь мы ограничимся рассмотрением двух предельных структур активированной молекулы, которым соответствуют модели так называемых жестких (компактных) и разрыхленных активированных комплексов.

Модель жесткого комплекса

Если переход в активированное состояние осуществляется при относительно небольшом изменении длин связей, то активированная и активная молекулы имеют сходный спектр колебательных

частот ¹ и близкие значения моментов инерции. Такой переход реализуется при наличии ярко выраженного максимума потенциала на координате реакции при небольшом изменении длин связей, что, в частности, возможно в случае реакций, сопровождающихся изменением спина или образованием новых химических связей. Энергия вращения молекулы как целого в этом случае мало эффективна в реакции (см. § 29), и ее в первом приближении при вычислении удельной константы скорости спонтанного распада $k(\epsilon)$ можно вообще не учитывать, рассматривая в качестве ϵ в выражении (22.8) энергию только колебательных степеней свободы и внутренних вращений активной молекулы. Для оценки $k(\epsilon)$ по порядку величины при $\epsilon^+ > \hbar\bar{\omega}$ в случае жесткого комплекса можно воспользоваться классическим выражением

$$k(\epsilon) = \frac{\bar{\omega}}{2\pi} \left(\frac{\epsilon^+}{\epsilon} \right)^{f-1}, \quad (22.9)$$

которое получается при подстановке выражений типа (20.4) для $W^+(\epsilon^+)$ и $\Omega(\epsilon)$ в (22.8); f — число колебательных + половина числа внутренних вращательных степеней свободы активной молекулы (соответствующее число для активированной молекулы без учета координаты реакции равно $f - 1$). Значительно более точный результат получается с использованием для $W_{vr}^+(\epsilon^+)$ приближения (21.5):

$$k(\epsilon) = \frac{z^r}{h\Omega(\epsilon)} \frac{\Gamma(i^+ + f)}{\Gamma(i^+ + 1)\Gamma(f)} \left(\frac{\hbar\bar{\omega}}{kT} \right)^{m/2}, \quad i^+ = \frac{\epsilon^+}{\hbar\bar{\omega}}.$$

Наконец, наиболее точное значение $k(\epsilon)$, что особенно существенно при $\epsilon^+ < \hbar\bar{\omega}$, в рамках исходных допущений находится путем прямого подсчета числа состояний $W_{vr}^+(\epsilon^+)$.

Модель разрыхленного комплекса

Если критическая точка r^+ на координате реакции соответствует удлинению химической связи примерно вдвое, то в структурном отношении активированная молекула более напоминает в той или иной мере упорядоченные продукты реакции, чем исходную молекулу. Для описания таких активированных молекул используется модель разрыхленного комплекса. Частоты колебаний и число колебательных степеней свободы комплекса полагаются такими же, как для невзаимодействующих молекул — продуктов реакции. Число вращательных степеней свободы комплекса в общем случае меньше, чем для изолированных продуктов реакции, и определяется с учетом их симметрии. Относительное поступательное движение центров масс молекул — продуктов реакции — внутри комплекса считается свободным.

¹ Определение частот нормальных колебаний активированной молекулы возможно в приближении независимости движения по координате реакции от колебательного движения по другим степеням свободы.

В случае распада молекулы на два фрагмента при отсутствии всякого взаимодействия между ними в комплексе число $W_{vr}^+(\epsilon^+)$ получается суммированием чисел вращательных состояний фрагментов и комплекса как целого $W_r^+(\epsilon^+ - \epsilon_v)$ по всем возможным колебательным состояниям v фрагментов. Применяя для $W_{vr}^+(\epsilon^+ - \epsilon_v)$ формулу (21.4), находим

$$W_{vr}^+(\epsilon^+) = \frac{z_A^r z_B^r (z_2^r)^+}{\Gamma(s+2)} \sum_{v, (\epsilon_v \leq \epsilon^+)} \left(\frac{\epsilon^+ - \epsilon_v}{kT} \right)^{s+1}, \quad (22.10)$$

$$(z_2^r)^+ = 2\mu (r^+)^2 kT/\hbar^2,$$

где $s+1$ — половина числа вращательных степеней свободы фрагментов и независимых вращательных степеней свободы комплекса как целого (таких независимых степеней свободы две; вращение комплекса вокруг оси, соединяющей центры масс фрагментов, эквивалентно соответствующим вращениям фрагментов); $(z_2^r)^+$ — статистическая сумма двумерных вращений комплекса вокруг осей, перпендикулярных координате реакции; μ — приведенная масса фрагментов; z_A^r и z_B^r — вращательные статистические суммы фрагментов. Критическое значение координаты реакции r^+ в данной модели примерно равно расстоянию между центрами масс фрагментов.

Формула (22.10), по существу, является лишь оценкой $W_{vr}^+(\epsilon^+)$ сверху, причем тем более далекой от истинного значения, чем меньшее число вращений в комплексе близко к свободным. Отличие вращательного движения от свободного может быть приближенно учтено умножением правой части (22.10) на стерический фактор F . В общем случае произведение α разрешенных углов поворотов (углового фазового пространства) каждого из двух фрагментов, имеющих по три вращательные степени свободы, составляет некоторую долю от $\alpha_{\max}$, соответствующего свободному трехмерному вращению и равному $8\pi^2$. Стерический фактор можно приближенно представить в виде отношения

$$F = \alpha_A \alpha_B / \alpha_{\max}^2 = \alpha_A \alpha_B / 64\pi^4,$$

где α_A и α_B — значения α для фрагментов. Произведение $\alpha_A \alpha_B$ содержит тривиальный множитель 2π , обусловленный тем, что потенциал взаимодействия фрагментов не меняется при вращении комплекса как целого вокруг оси, соединяющей центры масс фрагментов. Если фрагменты не обладают сферической или осевой симметрией, то остальные вращения ограничены по амплитуде и, следовательно, по порядку величины

$$F = 1/32\pi^3.$$

Если один из фрагментов сферически или аксиально симметричен, то соответственно

$$F = 8\pi^2/32\pi^3 = 1/4\pi \text{ или } F = 2\pi/32\pi^3 = 1/16\pi^2.$$

На основании подобных оценок и анализа экспериментальных данных о кинетике мономолекулярного распада в [85] рекомендованы следующие значения $\pi (r^+)^2 F$ для реакций распада молекул, содержащих до восьми атомов: 10^{-16} см², если один из двух фрагментов — атом, 10^{-17} см², если по крайней мере один из фрагментов обладает осевой симметрией и реакция идет с разрывом только одной химической связи, и $2 \cdot 10^{-18}$ см² — во всех остальных случаях.

В заключение сделаем важное для дальнейшего замечание. Все приведенные выражения для $k(\epsilon)$ справедливы и в том случае, когда имеется несколько эквивалентных путей реакции, например четыре одинаковые возможности отрыва атома водорода от молекулы метана. В таком случае существует несколько эквивалентных активированных комплексов (т. е. комплексов с одинаковыми потенциалами взаимодействия и с одинаковыми длинами всех соответствующих связей), и все они должны быть, конечно, учтены в суммах (19.3), (22.1), (22.5), (22.6), (22.8)—(22.10). При этом, однако, следует иметь в виду, что те эквивалентные комплексы, которые с учетом тождественности частиц могут быть совмещены друг с другом путем вращений, «автоматически» учитываются при вычислении вращательных статистических сумм активированной и активной молекулы введением в эти суммы чисел вращательной симметрии согласно общим законам квантовой механики и статистической физики. Поэтому отдельно нужно учитывать лишь те эквивалентные комплексы, которые не переходят друг в друга при поворотах ². Для этого суммы (19.3), (22.1), (22.5), (22.6), (22.8)—(22.10), вычисленные обычным способом, т. е. с учетом только колебательных и вращательных состояний, нужно умножить на число L^+ вращательно несовместимых эквивалентных комплексов.

§ 23. Предел высоких давлений

Путем изотермического сжатия газа число столкновений ν можно сделать столь большим, что в интервале энергий, вносящем основной вклад в интеграл (19.4), будет справедливо неравенство $\nu \gg k(\epsilon)$. При этом, согласно нормировке (19.5), выполняется, очевидно, неравенство $\nu \gg k$ и уравнение (19.11) с хорошей точностью представляется в виде

$$\nu X(\epsilon) = \int_0^\infty \nu(\epsilon', \epsilon) X(\epsilon') \Omega(\epsilon') d\epsilon'.$$

Решением этого уравнения является распределение Больцмана

$$X(\epsilon) = 1, \quad x(\epsilon) = \bar{x}(\epsilon) \equiv \exp(-\Theta)/z. \quad (23.1)$$

² Такие комплексы переходят друг в друга при других преобразованиях точечной симметрии (зеркальное отражение, инверсия).

Константа скорости мономолекулярного распада при рассматриваемых больших сжатиях, или, как принято говорить, в пределе высоких давлений, обозначается через k_∞ и определяется интегралом (19.4) при подстановке в него функции распределения (23.1):

$$k_\infty = \frac{1}{z} \int_D^\infty k(\epsilon) \Omega(\epsilon) \exp(-\Theta) d\epsilon. \quad (23.2)$$

Выражая $k(\epsilon)$ в виде (22.8), имеем

$$k_\infty = \frac{L^+ kT}{hz} \exp(-\delta) \int_0^\infty W_{vr}^+(\epsilon) \exp\left(-\frac{\epsilon^+}{kT}\right) d\epsilon^+ / kT,$$

где L^+ — число эквивалентных активированных комплексов, несовместимых путем поворотов (см. замечание в конце предыдущего параграфа). Интегрирование ступенчатой функции $W_{vr}^+(\epsilon^+) \times \exp(-\epsilon^+/kT)$ с учетом (20.10) и постоянства $W_{vr}^+(\epsilon^+)$ в пределах каждой ступени дает

$$\begin{aligned} k_\infty &= \frac{L^+ kT}{hz} \exp(-\delta) \sum g_{vr}^+(\epsilon^+) \exp\left(-\frac{\epsilon^+}{kT}\right) \equiv \\ &\equiv \frac{L^+ kT}{h} \frac{z_{vr}^+}{z} \exp(-\delta), \end{aligned} \quad (23.3)$$

где $z_{vr}^+ \approx (z^v)^+ (z^r)^+$ — колебательно-вращательная статистическая сумма активированной молекулы (напомним, что веса g_{vr}^+ , а следовательно, и z_{vr}^+ относятся ко всем степеням свободы активированной молекулы, кроме координаты реакции). В случае жесткого комплекса (см. соответствующий раздел предыдущего параграфа)

$$\frac{z_{vr}^+}{z} \approx \frac{\prod_{i=1}^f [1 - \exp(-\hbar\omega_i/kT)]}{\prod_{i=1}^{f-1} [1 - \exp(-\hbar\omega_i^+/kT)]} \equiv 1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_{\text{эф}}}{kT}\right). \quad (23.4)$$

Здесь f — число колебательных степеней свободы исходной молекулы; ω_i^+ — частоты колебаний активированной молекулы; $\omega_{\text{эф}}$ — эффективная частота, обычно составляющая по порядку величины 10^{14} сек $^{-1}$. Подстановка (23.4) в (23.3) дает

$$k_\infty = \frac{L^+ kT}{h} \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_{\text{эф}}}{kT}\right) \right] \exp(-\delta).$$

Отсюда при $kT \gtrsim \hbar\omega_{\text{эф}}$

$$k_\infty = v_\infty \exp(-\delta), \quad v_\infty \equiv L^+ \omega_{\text{эф}} / 2\pi. \quad (23.5)$$

Подобным же образом для разрыхленного комплекса (см. преды-

дущий параграф) находим

$$z_{vr}^+ = z_A^r z_B^r (z_2^r)^+ + z_A^v z_B^v,$$

$$k_\infty = F \frac{L + kT}{h} \frac{z_A^r z_B^r (z_{(2)}^r)^+ + z_A^v z_B^v}{z^r z^v} \exp(-\delta),$$

где z^r и z^v — вращательная и колебательная статистические суммы исходной молекулы; z_A^v и z_B^v — колебательные статистические суммы продуктов реакции; обозначения остальных величин даны в § 22.

Глава VI

АКТИВАЦИЯ МОЛЕКУЛ. ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И КОНСТАНТА СКОРОСТИ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО РАСПАДА ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ

§ 24. Модель сильных столкновений

Эффективность передачи энергии при столкновениях, характеризующая функцией $\nu(\epsilon', \epsilon)$, зависит от природы молекулы и частицы среды и от температуры. При изучении активации много атомных молекул следует различать, в качественном отношении так же, как и для двухатомного газа, колебательно-адиабатические и колебательно-неадиабатические столкновения. Условие адиабатичности столкновений (2.1) при температурах $T \simeq 1000^\circ\text{K}$ выполняется для переходов по нижним колебательным уровням простейших многоатомных молекул в средах, в состав которых не входят в значительных количествах относительно легкие частицы — молекулы водорода, гелий, а также свободные радикалы, химически активные по отношению к рассматриваемым молекулам.

Адиабатические столкновения, характеризующиеся малой вероятностью передачи энергии, играют существенную роль в колебательной релаксации простейших многоатомных молекул. Для релаксации колебаний таких, например, молекул, как CO_2 , SO_2 , NO_2 , N_2O , SF_6 , в среде аргона, ксенона, молекулярного азота и ряда других газов при температурах около 1000 K нужны тысячи столкновений с частицами среды. Эти числа хотя и меньше на 1—1,5 порядка, чем для колебательной релаксации двухатомных молекул, но еще весьма велики по сравнению с числами столкновений, характеризующими релаксацию в условиях колебательной неадиабатичности. Однако переходы по нижним колебательным уровням, несмотря на их относительно малую вероятность, не лимитируют при указанных температурах процесса

активации и мономолекулярного распада в целом (как принято говорить, не являются «узким местом» всего кинетического процесса). «Узкое место» в последовательности колебательных переходов расположено в окрестности точки минимума функции

$$v(\epsilon + \Delta\epsilon, \epsilon) e^{-\Theta}, \quad \Delta\epsilon \simeq kT \quad (24.1)$$

(см. § 25, лестничное приближение). При $T \simeq 1000$ К эта точка минимума находится в верхней половине потенциальной ямы ($\epsilon > D/2$) за пределами области адиабатических переходов. В верхней половине потенциальной ямы и в особенности при $\epsilon \simeq D$ расстояния между соседними колебательными уровнями многоатомной молекулы настолько малы, что переходы между ними заведомо неадиабатичны и осуществляются с вероятностью порядка 0,1—1 при каждом столкновении¹. В этих условиях немалую вероятность имеют и переходы с передачей энергии порядка kT или более. Большие вероятности переходов, как правило, слабо зависят от начальной энергии молекулы, и поэтому при кинетических расчетах в удовлетворительном приближении такой зависимостью можно пренебречь. Это приближение положено в основу так называемой модели сильных столкновений — простейшей модели активации, наиболее часто используемой для оценок константы скорости мономолекулярного распада. Согласно этой модели, заселенность состояний молекулы после столкновения оказывается равновесной независимо от состояния до столкновения. Такие столкновения называются сильными. Функция $v(\epsilon, \epsilon')$ для сильных столкновений выражается, очевидно, в виде

$$v(\epsilon, \epsilon') = v_c \exp(-\Theta)/z \equiv v_c \bar{x}(\epsilon), \quad (24.2)$$

где v_c — число сильных столкновений молекулы в единицу времени. Это число, вообще говоря, может отличаться от газокинетического (см. § 37).

Подстановка (24.2) в (19.9) с заменой v на v_c и с учетом (19.10) и нормировки (19.5) дает

$$x_i^*(\epsilon) = \frac{v_c \bar{x}(\epsilon)}{v_c + k(\epsilon) - k}. \quad (24.3)$$

¹ Эффективные сечения таких переходов могут быть и больше газокинетических. В связи с этим представляет интерес оценка параметра Мессе $r_{\text{эф}} \Delta\epsilon / \hbar v$ для переходов в многоатомных молекулах на максимальных прицельных расстояниях, на которых переходы еще вероятны с энергетической точки зрения. Прицельное расстояние $r=r^*$, при котором потенциал $\Phi(r)$ взаимодействия сталкивающихся частиц равен разности энергий $\Delta\epsilon \equiv \Omega^{-1}(\epsilon)$ соседних уровней, определяется уравнением $\Delta\epsilon = \Phi(r)$. Для многоатомных молекул при $\epsilon \simeq D$ решению этого уравнения отвечают большие r , для которых $\Phi(r) \sim r^{-n}$, $n > 1$ (для взаимодействия неполярных частиц $n = 6$) и, следовательно, $r^* \sim (\Delta\epsilon)^{-1/n}$. Эффективное время взаимодействия для прицельного расстояния r^* равно $r^*/\bar{v}$. Параметр Мессе при этом пропорционален $(\Delta\epsilon)^{n-1/n}$. Таким образом, степень неадиабатичности переходов с минимальным изменением колебательной энергии тем больше, чем сложнее молекула (больше число степеней свободы f и соответственно меньше $\Delta\epsilon$). Кроме того, с ростом f увеличивается эффективное сечение таких переходов пропорционально $\pi (r^*)^2$ и $(\Delta\epsilon)^{-2/n}$.

При не слишком высоких температурах (таких, что $\Omega(D) e^{-\delta} \ll 1$), имеет место сильное неравенство

$$\int_D^{\infty} \bar{x}(\varepsilon) \Omega(\varepsilon) d\varepsilon \ll 1. \quad (24.4)$$

Из очевидных неравенств

$$k < v_c \int_D^{\infty} \frac{k(\varepsilon) \bar{x}(\varepsilon) \Omega(\varepsilon)}{v_c + k(\varepsilon)} d\varepsilon < v_c \int_D^{\infty} \bar{x}(\varepsilon) \Omega(\varepsilon) d\varepsilon$$

и из (24.4) следует $k \ll v_c$. Поэтому решение (24.3) с хорошей точностью представляется в виде

$$x(\varepsilon) = \frac{v_c \bar{x}(\varepsilon)}{v_c + k(\varepsilon)}. \quad (24.5)$$

Согласно (24.5), заселенность состояний неактивных молекул ($k(\varepsilon) = 0$) равновесна. Подстановка (24.5) в (19.4) приводит к следующему выражению константы скорости мономолекулярного распада:

$$k_c = \frac{v_c}{z} \int_D^{\infty} \frac{k(\varepsilon) e^{-\Theta}}{v_c + k(\varepsilon)} \Omega(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (24.6)$$

Если плотность газа настолько мала, что в интервале энергий, вносящем заметный вклад в (24.6), выполняется неравенство $k(\varepsilon) \gg v_c$, то константа скорости мономолекулярного распада не зависит от $k(\varepsilon)$. В этом случае говорят о пределе низких давлений, а константу скорости обычно обозначают k_0 . Из (24.6) в пределе низких давлений следует

$$k_{0c} = \frac{v_c}{z} \int_D^{\infty} \Omega(\varepsilon) e^{-\Theta} d\varepsilon. \quad (24.7)$$

Подстановка выражения для плотности состояний (20.16) в (24.7) дает

$$k_{0c} = \frac{v_c}{\Gamma(f)} \frac{\bar{z}}{z} \int_{\delta}^{\infty} (\Theta + \Theta_0)^{f-1} e^{-\Theta} d\Theta, \quad (24.8)$$

$$\Theta_0 = \varepsilon_0/kT,$$

или, в другой записи,

$$k_{0c} = \frac{v_c}{\Gamma(f)} \frac{\bar{z}}{z} e^{\Theta_0} \Gamma(f, \delta + \Theta_0), \quad (24.9)$$

$$\Gamma(f, \beta) \equiv \int_{\beta}^{\infty} t^{f-1} e^{-t} dt \text{ — неполная гамма-функция}^2.$$

² Подробные таблицы интегралов $\int_1^{\infty} t^{f-1} e^{-\beta t} dt \equiv \beta^{-f} \int_{\beta}^{\infty} t^{f-1} e^{-t} dt$ см. в [29].

Заметим, что вследствие классичности вращений отношение колебательно-вращательных статистических сумм $\bar{z}/z$ равно отношению колебательных статистических сумм (классической и квантовой). Можно показать, что при температурах $kT \geq \hbar \omega_{\max}$, где $\omega_{\max}$ — максимальная частота нормальных колебаний, отношение классической колебательной статистической суммы к квантовой с погрешностью до нескольких процентов равно $\exp(-\Theta_0)$. Это позволяет записать формулу (24.9) в более простом виде:

$$k_{0c} = \frac{v_c}{\Gamma(f)} \Gamma(f, \delta + \Theta_0). \quad (24.10)$$

При целочисленных значениях f интеграл $\Gamma(f, \delta + \Theta_0)$ выражается в виде ряда

$$\Gamma(f, \delta + \Theta_0) = e^{-(\delta + \Theta_0)} \sum_{k=1}^f \frac{(\delta + \Theta_0)^k}{k!}. \quad (24.11)$$

Наряду с представлением (24.9), (24.10), в котором предполагается использование двумерных таблиц неполной гамма-функции или вычисление ряда (24.11), приведем приближенные выражения k_{0c} .

Представив подинтегральную функцию (24.8) в виде экспоненты, разлагая показатель экспоненты в ряд по степеням $\Theta - \delta$ до квадратичного члена включительно, интегрируя затем (24.8) и выражая $\Gamma(f)$ по формуле Стирлинга, находим

$$k_{0c} = \frac{v_c}{2} \left(\frac{\delta_1}{f_1} \right)^{f_1+1} \frac{\bar{z}}{z} \exp \left[f_1 - \delta + \frac{(f_1 - \delta_1)^2}{2f_1} \right] \times \\ \times \left[1 - \Phi \left(\frac{\delta_1 - f_1}{\sqrt{2f_1}} \right) \right], \quad (24.12)$$

где $\delta_1 = \delta + \Theta_0$; $\Phi(t)$ — интеграл ошибок; $f_1 = f - 1$. Формула (24.12) воспроизводит (24.8) с хорошей точностью во всем практически интересном диапазоне температур ($kT \leq D/f$). Погрешность ее максимальна при $kT = D/f$ и составляет в максимуме около 10%.

При малых значениях параметра $\eta_1 \equiv (f - 1)/\delta_1$ при вычислении интеграла (24.8) с точностью до относительной поправки порядка η_1^2 достаточно воспользоваться приближением

$$(\varepsilon + \varepsilon_0)^{f-1} \approx (D + \varepsilon_0)^{f-1} \exp[\eta_1(\Theta - \delta_1)].$$

В этом приближении интеграл (24.8) берется и

$$k_{0c} = \frac{v_c}{(1 - \eta_1)} \frac{\bar{z}}{z} (\delta + \Theta_0)^{f-1} \exp(-\delta). \quad (24.13)$$

При вычислении k_0 для сложных молекул (с таким большим числом степеней свободы, что $\varepsilon_0 \geq D/3$) степенное приближение для плотности состояний неприменимо и следует использовать выражения (20.20) или (21.5). В случае низких температур ($\eta_1 \ll$

≪ 1) функцию $\Omega(\epsilon)$ можно вынести за знак интеграла (24.7) на нижнем пределе. При более высоких температурах константа скорости распада k_0 для таких сложных молекул находится путем численного интегрирования (24.7).

§ 25. Другие модели активации типа сильных столкновений

Модель сильных столкновений при соответствующем выборе числа v_c приводит к удовлетворительному согласию вычисленных и измеренных констант скоростей мономолекулярного распада в пределе низких давлений (см. § 37). Вместе с тем эта модель, конечно, не может претендовать на правильное описание деталей процесса активации в газовой фазе. Восстановление равновесной функции распределения (которая всякий раз становится неравновесной в промежутках времени между столкновениями вследствие спонтанного распада активных молекул) при одном столкновении возможно, если частицы среды имеют очень большое число степеней свободы. Такими «частицами» являются, например, стенки сосуда.

При газофазном процессе активации для установления равновесия, нарушенного в результате распада активных молекул, нужно по крайней мере несколько столкновений, а не одно, как это постулируется в модели сильных столкновений. В связи с этим рассмотрим две другие модели активации — активацию путем образования промежуточного статистического комплекса молекула + частица среды и лестничное приближение с шагом порядка kT . В каждой из этих моделей вероятность передачи энергии порядка kT при одном столкновении велика, поэтому их следует отнести к типу сильных столкновений. В тех случаях, когда промежуточный комплекс молекула + частица среды действительно образуется со значительной вероятностью и связанный с этим механизм активации является основным, первая из указанных моделей отвечает реальной физической картине и заслуживает особого внимания. Лестничное приближение, как и модель сильных столкновений, приводит к простому аналитическому выражению для k_0 , но имеет по сравнению с моделью сильных столкновений то преимущество, что в этом приближении не предполагается установления равновесных заселенностей внутренних степеней свободы молекулы при одном столкновении. Сопоставление результатов вычисления k_0 на основе рассматриваемых приближений с (24.7) дает возможность выяснить, в каких случаях и почему модель сильных столкновений пригодна для расчета константы скорости мономолекулярного распада.

Активация путем образования статистического комплекса молекула + частица среды

Если при столкновении молекулы АВ с частицей среды М образуется комплекс АВМ, время жизни которого относительно спонтанного распада вновь на частицы АВ и М много больше пе-

риодов внутримолекулярных колебаний, то энергия относительного движения частиц АВ и М и их внутренняя энергия успевают в значительной мере перераспределиться по всем внутренним степеням свободы комплекса. В результате распределение энергии в комплексе приближается к статистическому. Быстрому установлению статистического распределения энергии в комплексе способствуют также случайный характер исходных состояний частиц АВ и М и взаимодействие комплекса с частицами среды на больших расстояниях, не ведущее непосредственно к распаду. При последующем спонтанном распаде комплекса молекула АВ с определенными вероятностями оказывается в различных энергетических состояниях ϵ' . Вычисляя эти вероятности для каждого исходного состояния системы АВ + М и усредняя их по равновесному распределению энергии относительного движения и внутренней энергии частиц М, можно найти функцию $\nu(\epsilon', \epsilon)$.

Средняя энергия комплекса, образованного молекулой, имевшей начальную внутреннюю энергию ϵ , и бесструктурной частицей М, равна $\epsilon + 2kT$ (здесь $2kT$ — энергия относительного движения частиц АВ и М, усредненная по произведению функции распределения Максвелла на скорость относительного движения). При равномерном распределении средняя энергия молекулы в классическом приближении после распада комплекса составляет

$$\epsilon' = \frac{\Theta + 2}{f + 2} f k T.$$

Отсюда среднее изменение энергии при одном столкновении и фиксированной начальной энергии Θ

$$\langle \Delta \Theta \rangle \equiv \langle \Theta' - \Theta \rangle = \frac{f - \Theta}{f/2 + 1}, \quad \Theta' \equiv \frac{\epsilon'}{kT}. \quad (25.1)$$

Из (25.1) видно, что при $\Theta \gg f$ наиболее вероятное уменьшение энергии при одном столкновении значительно больше kT . Что касается наиболее вероятного увеличения энергии при одном активационном столкновении с бесструктурной частицей среды, то из физических соображений ясно, что оно по порядку величины должно быть равным kT . В частном случае $\Theta \ll f$ это иллюстрируется и формулой (25.1) (при $\Theta \ll f$ почти все столкновения являются активационными и среднее $\Theta' - \Theta$ равно среднему активационному).

Вычисление $\nu(\epsilon', \epsilon)$ для «умеренно сложных» молекул в среде одноатомного инертного газа при $\Theta \simeq \Theta' \simeq \delta$ выполнено в [85]:

$$\begin{aligned} \frac{\nu(\epsilon', \epsilon) \Omega(\epsilon')}{\nu} &= \\ &= \begin{cases} \frac{\eta^2}{(1 + \eta)^3} \{2 + (1 + \eta)(\Theta - \Theta') \exp[\eta(\Theta' - \Theta)]\} & \text{при } \Theta' < \Theta, \\ \frac{\eta^2}{(1 + \eta)^3} [2 + (1 + \eta)(\Theta' - \Theta) \exp(\Theta - \Theta')] & \text{при } \Theta' > \Theta, \end{cases} \\ \eta &\equiv (f + 1)/(\delta + \Theta_0) < 1/2. \end{aligned} \quad (25.2)$$

Решение интегрального уравнения типа (19.9) с функцией (25.2), полученное в [85] методом итераций, имеет в пределе низких давлений следующий вид [вторая итерация при использовании в качестве нулевого приближения $x(\epsilon) = \bar{x}(\epsilon)$]:

$$x(\epsilon) = \alpha(\delta, \Theta) \frac{v\bar{x}(\epsilon)}{v + k(\epsilon)}, \quad (25.3)$$

$$\begin{aligned} \alpha(\delta, \Theta) = & \begin{cases} 1 - \left[\frac{3\eta^2 + \eta^3}{(1 + \eta)^3} + \frac{\eta^2(\delta - \Theta)}{(1 + \eta)^2} \right] \exp(\Theta - \delta) & \text{при } \Theta \leq \delta, \eta < 1/2, \\ \left[\frac{1 + 3\eta}{(1 + \eta)^3} + \frac{\eta(\Theta - \delta)}{(1 + \eta)^2} \right] \exp[\eta(\delta - \Theta)] & \text{при } \Theta > \delta, \eta < 1/2. \end{cases} \\ & (25.4) \end{aligned}$$

Из (25.4) следует, что отличие $x(\epsilon)$ от (24.5) (при $v = v_c$) тем меньше, чем меньше η , т. е. чем ниже температура. Кроме того, для неактивной молекулы это отличие заключено главным образом в полосе $D - 2kT < \epsilon \leq D$. Так, при $\eta = 0,4$ в точках $\epsilon = D$, $D - kT$, $D - 2kT$ и $D - 3kT$ отношение $x(\epsilon)/\bar{x}(\epsilon)$ соответственно равно 0,8, 0,9, 0,95 и 0,98.

Константа скорости мономолекулярного распада k_0 , вычисленная в [85] с функцией распределения (25.3), выражается (с точностью до членов $\sim \eta_1^2$ в предэкспоненциальном множителе) в виде

$$k_{0k} = \frac{v}{\Gamma(f)} \frac{z}{z} (\delta + \Theta_0)^{f-1} e^{-\delta}. \quad (25.5)$$

Эта константа отличается от соответствующего результата в приближении сильных столкновений (24.13) при $v = v_c$ лишь отсутствием множителя $1 - \eta_1$. Этот множитель, практически равный единице при низких температурах, равен $1/2$ на пределе применимости приближений (24.13) и (25.3) — (25.5). Более значительного расхождения приближений (25.5) и (24.13) следует ожидать при очень высоких температурах ($\eta_1 > 1/2$). Однако эта область температур находится за пределами применимости аналитических результатов, полученных в [85] для активации с образованием промежуточного статистического комплекса.

Активация путем образования статистического комплекса АВМ в среде многоатомных молекул М исследовалась теоретически в [18]³. Функция $v(\epsilon', \epsilon)$ в случае многоатомной среды выражается

³ Попытка расчета вероятностей передачи энергии в среде многоатомного газа предпринималась ранее в [92]. Постановка задачи в [92] представляется не вполне корректной. Взаимодействие сталкивающихся частиц и механизм активации в работе не конкретизируются. Вместо этого предполагается такая корреляция состояний частиц до и после столкновения, которая, по существу, соответствует образованию в процессе столкновения разрыхленного статистического комплекса. При этом, однако, не учитывается связь частоты образования комплекса и его энергии с распределением Максвелла для скорости относительного движения реагирующей молекулы и молекулы среды.

через трехкратные и двукратные интегралы, расчет которых без использования дальнейших приближений возможен только численными методами. Однако моменты функции $\nu(\epsilon', \epsilon)$ — среднее изменение энергии $\langle(\Delta\epsilon)\rangle$, средний квадрат изменения энергии $\langle(\Delta\epsilon)^2\rangle$ и т. д. при одном столкновении — сравнительно просто зависят от исходной энергии ϵ , температуры и числа степеней свободы молекулы и частицы среды. В классическом приближении для плотности состояний [см. (20.4)] выражения $\langle\Delta\epsilon/kT\rangle$ и $\langle(\Delta\epsilon/kT)^2\rangle$ имеют вид [18]

$$\begin{aligned}\langle\Delta\Theta\rangle &= \frac{(f-\Theta)(f_1+2)}{f+f_1+2}, \quad \Theta \equiv \frac{\epsilon}{kT}, \\ \langle(\Delta\Theta)^2\rangle &= \left[\frac{\Theta^2}{f(f+1)} - \frac{2f(f_1+2)\Theta}{f(f+1)(f_1+3)} + 1 \right] \times \\ &\times \frac{f(f+1)(f_1+2)(f_1+3)}{(f+f_1+2)(f+f_1+3)},\end{aligned}$$

где f и f_1 — сумма числа колебательных и половины числа вращательных степеней свободы молекул АВ и М соответственно. При $f_1 = 0$ выражение для $\langle\Delta\Theta\rangle$ переходит в (25.1).

Функцию $\nu(\epsilon', \epsilon)$ при $\epsilon \gg f kT$ удастся существенно упростить, аппроксимируя ее на основе модели сильных столкновений с эффективной температурой, зависящей от температуры среды и от исходной энергии ϵ [19].

В тех случаях, когда статистический комплекс АВМ не образуется, но имеет место сильное взаимодействие каких-либо подгрупп степеней свободы ⁴ молекул АВ и М, механизм активации может быть описан на основе модели комплекса, в котором в процессе столкновения статистически распределяется энергия указанных подгрупп (локально статистический механизм активации). Перераспределение переданной энергии по остальным степеням свободы молекулы происходит уже после распада локально статистического комплекса. Выражение для функции $\nu(\epsilon', \epsilon)$ и ее моментов для локально статистического механизма активации получены в [38a].

Лестничное приближение

Лестничное приближение, используемое в теории диссоциации двухатомных молекул (см. § 4), в несколько измененной форме может быть применено и к многоатомным молекулам. В отличие от двухатомных молекул, для которых естественным шагом «лестницы» $\Delta\epsilon_n$ является энергия колебательного кванта $\hbar\omega_n$, в случае многоатомной молекулы шаг $\Delta\epsilon_n$ представляет собой некото-

⁴ К таким подгруппам могут относиться быстро релаксирующие вращательные и низкочастотные колебательные степени свободы. О механизме дезактивации многоатомных молекул в среде инертного газа, обусловленном поступательно-вращательной релаксацией и колебательно-вращательным взаимодействием см. [50].

рую эффективную характеристику активации, для количественного определения которой нужны дополнительные теоретические исследования или экспериментальные данные.

При формальном задании шага $\Delta \varepsilon_n$ константа скорости диссоциации [см. (4.1)], умноженная на число частиц среды в единице объема, выражается в терминах чисел переходов $\nu(\varepsilon', \varepsilon)$ в виде

$$k_{0д} = \frac{x_0}{\sum_{n=0}^{d-1} \exp(\Theta_n)/\nu(\varepsilon_n + \Delta \varepsilon_n, \varepsilon_n)} . \quad (25.6)$$

Обобщение (25.6) на случай многоатомных молекул получается путем умножения $\nu(\varepsilon_n + \Delta \varepsilon_n, \varepsilon_n)$ на число состояний в заданном интервале $\Delta \varepsilon_n$, которое равно $\Omega(\varepsilon)\Delta \varepsilon$. Переходы с шагом $\Delta \varepsilon_n$ возможны из каждого такого состояния, поэтому число переходов через любое сечение $\varepsilon = \text{const}$ увеличивается по сравнению с $\nu(\varepsilon_n + \Delta \varepsilon_n, \varepsilon_n) x_n$ в $\Omega(\varepsilon)\Delta \varepsilon$ раз. Учитывая это и переходя в знаменателе (25.6) от суммирования к интегрированию, получаем

$$k_{0д} = \left[z \int_0^{D-\Delta \varepsilon_d} \frac{\exp \Theta}{\nu(\varepsilon + \Delta \varepsilon, \varepsilon) \Omega(\varepsilon) (\Delta \varepsilon)^2} d\varepsilon \right]^{-1} . \quad (25.7)$$

В применении к лестничному приближению формула (19.7), связывающая $\nu(\varepsilon', \varepsilon)$ с полным числом столкновений, принимает вид

$$\nu = \nu(\varepsilon - \Delta \varepsilon, \varepsilon) + \nu(\varepsilon + \Delta \varepsilon, \varepsilon). \quad (25.8)$$

При достаточно низких температурах ($\eta_1 < 0,4$) основной вклад в интеграл (25.7) вносит окрестность точки $\varepsilon = D$, где, как уже отмечалось, числа $\nu(\varepsilon + \Delta \varepsilon, \varepsilon)$ слабо зависят от ε . Полагая $\nu(\varepsilon + \Delta \varepsilon, \varepsilon)$ и шаг «лестницы» $\Delta \varepsilon$ постоянными, имеем

$$k_{0д} = \nu(D, D - \Delta \varepsilon) (\Delta \varepsilon)^2 \left\{ z \int_0^{D-\Delta \varepsilon_d} \frac{\exp \Theta}{\Omega(\varepsilon)} d\varepsilon \right\}^{-1} ,$$

где, согласно (25.8) и принципу детального равновесия (19.8),

$$\nu(D, D - \Delta \varepsilon) = \nu/[1 + \exp(\Delta \varepsilon/kT)] . \quad (25.9)$$

Формула (25.7) является приближенной, поскольку в ней не учтено различие потоков через сечение $\varepsilon = \text{const}$, исходящих из различных энергетических состояний в полосе $\Delta \varepsilon$. Точный результат получается лишь при $\Delta \varepsilon \ll kT$. В этом пределе, который называется диффузионным, согласно (25.9), $\nu(\varepsilon + \Delta \varepsilon, \varepsilon) = \nu/2$ и из (25.7) следует

$$k_{0д} = \frac{\nu}{2z} \left[\int_0^D \frac{\exp \Theta}{\Omega(\varepsilon) (\Delta \varepsilon)^2} d\varepsilon \right]^{-1} . \quad (25.10)$$

Вывод выражения для константы скорости мономолекулярного распада в диффузионном приближении (25.10) из интегрального уравнения (19.11) см. в следующем параграфе.

При $\Delta\epsilon \ll kT$ различие между константами скорости, вычисленными в диффузионном приближении (25.10) и в приближении сильных столкновений (24.7), (24.13) может быть очень большим. Однако для многоатомных молекул, как уже отмечалось в § 24 и в предыдущем разделе данного параграфа, более реальны значения $\Delta\epsilon/kT \simeq 1$. Строго говоря, при $\Delta\epsilon/kT \simeq 1$ для вычисления константы скорости реакции нужно решать интегральное уравнение (19.9) [или (19.11)], но с точностью до множителя 1,5–2 результат может быть найден в приближении (25.10). При $\eta_1 < 0,4$ и $\Delta\epsilon/kT = \text{const}$ приближенное интегрирование (25.10) с плотностью уровней (20.16) дает ⁵

$$k_{0d} \simeq \frac{\nu(1-\eta_1)}{2\Gamma(f)} \frac{\bar{z}}{z} \left(\frac{\Delta\epsilon}{kT} \right)^2 (\delta + \Theta_0)^{f-1} \exp(-\delta). \quad (25.11)$$

Значения $1/2 (\Delta\epsilon/kT)^2 \simeq 1$ при столкновениях молекул с атомами инертного газа близки к максимальным. Поэтому формула (25.11) при $1/2 (\Delta\epsilon/kT)^2 = 1$ является оценкой верхней границы константы скорости мономолекулярного распада в среде инертного газа.

Отношение констант скорости, вычисленных в приближении сильных столкновений [k_{0c} , формула (24.7)], к соответствующим расчетам в диффузионном приближении [k_{0d} , формула (25.10)], $1/2 (\Delta\epsilon/kT)^2 = 1$ и в приближении активации с образованием статистического комплекса АВМ [k_{0k} , формула (25.5)] в зависимости от $1/\eta_1$ приведены ниже [35]:

$1/\eta_1$	4	3	2,5	2	1,8	1,6
k_{0c}/k_{0d}	1,7	2	2,7	3,6	5	7
k_{0c}/k_{0k}	1,3	1,4	1,6	1,9	2,2	2,6

Здесь константы k_{0c} , k_{0d} и k_{0k} вычислены с использованием выражения (20.16) для плотности состояний. Кроме того, полагалось $\nu_c = \nu$.

Из приведенных данных видно, что модель сильных столкновений, несмотря на указанную ее неточность, приводит в области сравнительно низких температур примерно к тем же результатам, что и более реалистические модели. Это связано с тем, что основной вклад в константу скорости мономолекулярного распада при низких температурах пропорционален независимым от модели равновесным заселенностям энергетических уровней в непосредственной близости к точке $\epsilon = D$. Различие констант k_{0c} и k_{0d} (при $1/2 (\Delta\epsilon/kT)^2 = 1$, $\nu_c = \nu$) обусловлено лишь тем, что для сильных столкновений область основного вклада в интеграл, определяющий константу скорости мономолекулярного распада, расположена чуть выше, а для диффузионного процесса — чуть

⁵ Метод приближенного интегрирования аналогичен использованному при выводе формулы (24.13).

ниже D [ср. структуру выражений (24.7) и (25.10)]. При $\eta_1 \ll 1$, согласно (24.13), (25.11) и (25.5),

$$k_{0\text{д}} = (1 - \eta_1)^2 k_{0\text{с}} = (1 - \eta_1) k_{0\text{к}},$$

что согласуется с численными результатами, приведенными выше.

§ 26. Диффузионное приближение. Уравнение Фоккера—Планка

Если вероятность передачи энергии пренебрежимо мала для всех значений $|\varepsilon' - \varepsilon|$, кроме $|\varepsilon' - \varepsilon| \ll kT$, то интегродифференциальное уравнение (19.6) сводится к дифференциальному уравнению второго порядка в частных производных. Ниже приводится вывод дифференциального уравнения из уравнения (19.6).

Уравнение (19.6) после замены переменной $X(\varepsilon) = x(\varepsilon)/\bar{x}(\varepsilon)$ сводится с учетом (19.7) и (19.8) к виду

$$\Omega(\varepsilon) \frac{\partial X(\varepsilon)}{\partial t} = e^\Theta \int_0^\infty [X(\varepsilon') - X(\varepsilon)] \Omega(\varepsilon') \Omega(\varepsilon) \nu(\varepsilon', \varepsilon) d\varepsilon. \quad (26.1)$$

Согласно (19.8), имеет место симметрия

$$\nu(\varepsilon', \varepsilon) \exp(-\Theta) = \nu(\varepsilon, \varepsilon') \exp(-\Theta'). \quad (26.2)$$

Исходное условие малости передачи энергии означает, что функция $\nu(\varepsilon', \varepsilon)$ практически отлична от нуля только при $|\varepsilon' - \varepsilon| \ll kT$. Указанными свойствами быстрого затухания с ростом $|\varepsilon' - \varepsilon|$ и перестановочной симметрией типа (26.2) обладает, очевидно, и функция $\Omega(\varepsilon')\Omega(\varepsilon)\nu(\varepsilon', \varepsilon)\exp(-\Theta)$. Функции, имеющие эти свойства и представляющие интерес для физических приложений, всегда можно выразить в виде

$$\Omega(\varepsilon')\Omega(\varepsilon)\nu(\varepsilon', \varepsilon) \exp(-\Theta) = P(\lambda)\varphi(\varepsilon', \varepsilon), \quad \lambda \equiv \varepsilon' - \varepsilon,$$

где $P(\lambda)$ — четная функция λ , резко затухающая с ростом модуля аргумента; $\varphi(\varepsilon', \varepsilon)$ — сравнительно плавно меняющаяся функция. Согласно (26.2) и четности $P(\lambda)$,

$$\varphi(\varepsilon', \varepsilon) = \varphi(\varepsilon, \varepsilon'). \quad (26.3)$$

Имея в виду быструю сходимость интеграла (26.1) по λ , разложим $X(\varepsilon') - X(\varepsilon)$ в ряд, ограничиваясь учетом линейного и квадратичного членов по λ , и подставим результат в (26.1):

$$\begin{aligned} \Omega(\varepsilon) \frac{\partial X(\varepsilon)}{\partial t} &= e^\Theta \frac{\partial X(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \int_0^\infty P(\lambda) \varphi(\varepsilon', \varepsilon) \lambda d\varepsilon' + \\ &+ \frac{1}{2} e^\Theta \frac{\partial^2 X(\varepsilon)}{\partial \varepsilon^2} \int_0^\infty P(\lambda) \varphi(\varepsilon', \varepsilon) \lambda^2 d\varepsilon'. \end{aligned} \quad (26.4)$$

С точностью до квадратичных членов по λ включительно справедливо также

$$\int_0^{\infty} P(\lambda) \varphi(\varepsilon', \varepsilon) \lambda d\varepsilon' = \left[\frac{\partial \varphi(\varepsilon', \varepsilon)}{\partial \varepsilon'} \right]_{\varepsilon'=\varepsilon} \int_0^{\infty} P(\lambda) \lambda^2 d\varepsilon', \quad (26.5)$$

$$\int_0^{\infty} P(\lambda) \varphi(\varepsilon', \varepsilon) \lambda^2 d\varepsilon' = \varphi(\varepsilon, \varepsilon) \int_{-\infty}^{\infty} P(\lambda) \lambda^2 d\lambda. \quad (26.6)$$

Формула (26.5) справедлива, поскольку вследствие быстрого затухания и нечетности по λ подынтегральной функции

$$\int_0^{\infty} P(\lambda) \lambda d\varepsilon' = \int_{-\infty}^{\infty} P(\lambda) \lambda d\lambda = 0.$$

Интеграл (26.6) выражается через средний квадрат изменения энергии при одном столкновении $\langle (\Delta\varepsilon)^2 \rangle$:

$$\begin{aligned} \langle (\Delta\varepsilon)^2 \rangle &\equiv v^{-1} \int_0^{\infty} v(\varepsilon', \varepsilon) \Omega(\varepsilon') \lambda^2 d\varepsilon' = \\ &= v^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} v(\varepsilon + \lambda, \varepsilon) \Omega(\varepsilon + \lambda) \lambda^2 d\lambda. \end{aligned} \quad (26.7)$$

Интегралы (26.5) и (26.6) связаны соотношением

$$\frac{v}{2} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} [\langle (\Delta\varepsilon)^2 \rangle \Omega(\varepsilon) e^{-\Theta}] = \left[\frac{\partial \varphi(\varepsilon', \varepsilon)}{\partial \varepsilon'} \right]_{\varepsilon'=\varepsilon} \int_0^{\infty} P(\lambda) \lambda^2 d\varepsilon'. \quad (26.8)$$

Это следует непосредственно из тождеств

$$\left[\frac{\partial \varphi(\varepsilon', \varepsilon)}{\partial \varepsilon'} \right]_{\varepsilon'=\varepsilon} \equiv \frac{\partial \varphi(\varepsilon, \varepsilon = \text{const})}{\partial \varepsilon} \equiv \frac{1}{2} \frac{\partial \varphi(\varepsilon, \varepsilon)}{\partial \varepsilon}.$$

Последнее тождество вытекает из перестановочной симметрии (26.3). С учетом (26.8) уравнение (26.4) преобразуется к виду

$$\frac{\partial X(\varepsilon)}{\partial t} = \frac{v e^{\Theta}}{2\Omega(\varepsilon)} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left[\langle (\Delta\varepsilon)^2 \rangle \Omega(\varepsilon) e^{-\Theta} \frac{\partial X(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right], \quad (26.9)$$

или

$$\frac{\partial x(\varepsilon)}{\partial t} = \frac{v}{2\Omega(\varepsilon)} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left[\langle (\Delta\varepsilon)^2 \rangle \Omega(\varepsilon) \left(\frac{\partial x(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} + \frac{x(\varepsilon)}{kT} \right) \right]. \quad (26.10)$$

Уравнение (26.9) [или (26.10)] относится к уравнениям типа Фоккера—Планка [42, 44, 84, 87], которыми описывается диффузионное движение системы в пространстве какой-либо обобщенной координаты (в данном случае — энергии) или группы координат, усредненное по остальным координатам фазового пространства.

Рассматривая изменение заселенности состояний в интервале $d\varepsilon$, равное $(\partial x(\varepsilon)/\partial t)\Omega(\varepsilon) d\varepsilon$, как разность диффузионных потоков ⁶

$$J(\varepsilon) - J(\varepsilon + d\varepsilon) = - \frac{\partial J(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} d\varepsilon,$$

приходим к уравнению

$$\Omega(\varepsilon) \frac{\partial x(\varepsilon)}{\partial t} = - \frac{\partial J(\varepsilon)}{\partial \varepsilon}. \quad (26.11)$$

Из сравнения (26.11) с (26.9) видно, что

$$J(\varepsilon) = - \frac{\nu}{2z} \langle (\Delta\varepsilon)^2 \rangle \Omega(\varepsilon) e^{-\Theta} \frac{\partial X(\varepsilon)}{\partial \varepsilon}. \quad (26.12)$$

В квазистационарной стадии реакции поток не зависит от ε и равняется константе скорости реакции

$$J(\varepsilon) = \text{const} = k. \quad (26.13)$$

Интегрируя (26.12) при условии (26.13), получаем

$$X(\varepsilon) - X(0) = - \frac{2z}{\nu} k \int_0^\varepsilon \frac{e^{\Theta'}}{\Omega(\varepsilon') \langle (\Delta\varepsilon')^2 \rangle} d\varepsilon'. \quad (26.14)$$

В пределе низких давлений для необратимой реакции мономолекулярного распада двумя условиями, определяющими единственное решение диффузионного уравнения, являются граничное условие $X(D) = 0$ и условие нормировки (19.5). При $kT \ll D$ второе условие с хорошей точностью эквивалентно условию термодинамического равновесия на второй границе: $X(0) = 1$. Указанным граничным условиям удовлетворяет решение

$$k_0 = \frac{\nu}{2z} \left[\int_0^D \frac{e^{\Theta}}{\Omega(\varepsilon) \langle (\Delta\varepsilon)^2 \rangle} d\varepsilon \right]^{-1}. \quad (26.15)$$

Формула (26.15), как и должно быть, совпадает с (25.10). Однако в отличие от (25.10) она получена для произвольного распределения вероятностей малой передачи энергии $|\varepsilon' - \varepsilon| \ll kT$.

§ 27. Экспоненциальная модель активации

В работах Трое [105, 106] исследована кинетика мономолекулярного распада в пределе низких давлений с экспоненциальной моделью активации вида

$$P(\varepsilon', \varepsilon) \equiv \nu(\varepsilon', \varepsilon) \Omega(\varepsilon') = \begin{cases} Ae^{(\varepsilon' - \varepsilon)/\alpha} & \text{при } \varepsilon' < \varepsilon, \\ Ae^{(\varepsilon - \varepsilon')/\beta} & \text{при } \varepsilon' > \varepsilon, \end{cases} \quad (27.1)$$

$$A = (\alpha + \beta)^{-1}. \quad (27.2)$$

⁶ Диффузионный поток $J(\varepsilon)$ имеет смысл разности чисел переходов вверх и вниз по шкале энергий через сечение $\varepsilon = \text{const}$ в единицу времени, отнесенных к одной молекуле.

Коэффициент α является параметром модели, характеризующим эффективность передачи энергии. Согласно принципу детального равновесия,

$$P(\varepsilon, \varepsilon') = P(\varepsilon', \varepsilon) e^{\Theta' - \Theta} \frac{\Omega(\varepsilon)}{\Omega(\varepsilon')}. \quad (27.3)$$

Поэтому выражение (27.2) строго следует из (27.1) лишь при экспоненциальной зависимости плотности состояний Ω от энергии. Однако при достаточно малых $|\varepsilon' - \varepsilon|$ в окрестности точки ε справедливо экспоненциальное представление

$$\Omega'(\varepsilon)/\Omega(\varepsilon') = e^{a(\varepsilon - \varepsilon')}, \quad |a(\varepsilon - \varepsilon')| \ll 1.$$

При этом из (27.3) следует $1/\beta = 1/\alpha + 1/kT - a$. Величина a зависит от конкретного вида $\Omega(\varepsilon)$. Так, для степенного приближения (20.16) $a = (f - 1)/(D + \varepsilon_0)$ при $\varepsilon \approx D$.

Точное выражение ядра интегрального уравнения $P(\varepsilon', \varepsilon)$ требуется знать лишь в той области энергий, где $X(\varepsilon)$ существенно отличается от единицы. Расчеты показывают, что для реакции мономолекулярного распада в пределе низких давлений эта область отвечает энергиям $\varepsilon > D - 3kT$ [85]. Поэтому экспоненциальное приближение для ядра (27.1), описывающего дезактивацию, в математическом смысле согласовано с (27.2) и с принципом детального равновесия (27.3) лишь при достаточно низких температурах $3kT(f - 1)/(D + \varepsilon_0) \ll 1$. При этом $akT \ll 1$ и

$$\beta = FkT\alpha/(\alpha + FkT) \approx kT\alpha/(\alpha + kT), \quad F \equiv (1 - akT)^{-1}.$$

Что касается соответствия экспоненциальной модели реальному механизму активации, то эта модель заведомо неточна в пределах малых $(\varepsilon' \rightarrow \varepsilon)$ и больших $(\varepsilon' - \varepsilon \gg kT)$ изменений энергии. По поводу малых $|\varepsilon' - \varepsilon|$ см. сноску 1 в § 24). В отношении больших $|\varepsilon' - \varepsilon|$ достаточно сказать, что при активации с образованием промежуточного комплекса максимум функции $v(\varepsilon', \varepsilon)\Omega(\varepsilon')$ не совпадает с точкой $\varepsilon' = \varepsilon$ в отличие от максимума для экспоненциальной модели (27.1), (27.2). Кроме того, в экспоненциальной модели не учитывается зависимость вероятности заданного изменения энергии $\varepsilon' - \varepsilon$ от ε . Однако с этой моделью интегральное уравнение (19.9) после мало существенной замены в нем нижнего предела на $-\infty$ решается точно, и вариация параметра α в широких границах позволяет выяснить качественный характер зависимости функции распределения и константы скорости мономолекулярного распада от эффективности активации.

Из (19.9) с учетом (19.10) и доказанного в § 24 неравенства $k \ll v$ следует

$$x(\varepsilon) = \frac{1}{v + k(\varepsilon)} \int_0^\infty v(\varepsilon, \varepsilon') x(\varepsilon') \Omega(\varepsilon') d\varepsilon', \quad \varepsilon > D, \quad (27.4)$$

$$x(\varepsilon) = \frac{1}{v} \int_0^\infty v(\varepsilon, \varepsilon') x(\varepsilon') \Omega(\varepsilon') d\varepsilon', \quad \varepsilon < D. \quad (27.5)$$

Подставляя (27.4) в (19.4), имеем

$$k = \int_D \frac{k(\varepsilon) \Omega(\varepsilon)}{v + k(\varepsilon)} d\varepsilon \int_0^\infty v(\varepsilon, \varepsilon') x(\varepsilon') \Omega(\varepsilon') d\varepsilon'.$$

Отсюда в пределе низких давлений

$$k_0 = \int_D \Omega(\varepsilon) d\varepsilon \int_0^D v(\varepsilon, \varepsilon') x(\varepsilon') \Omega(\varepsilon') d\varepsilon'. \quad (27.6)$$

Решением интегрального уравнения (27.4) (если в нем заменить нижний предел на $-\infty$) с ядром (27.1), (27.2) при низких давлениях ($v/k(\varepsilon) \rightarrow 0$) является функция распределения

$$x(\varepsilon) = \frac{e^{-\Theta}}{z} \left[1 - \frac{FkT}{\alpha + FkT} \exp\left(\frac{\Theta - \delta}{F}\right) \right]. \quad (27.7)$$

Подстановка (27.7) в (27.6) и интегрирование дают (см. [105, 106])

$$k_0 \approx \frac{v\Omega(D)kT}{z} F\left(\frac{\alpha}{\alpha + FkT}\right) \exp(-\delta), \quad F \approx 1 \quad (27.8)$$

При $\alpha \gg kT$ отсюда получается тот же результат, что и с моделью сильных столкновений. Выражение k_0 , которое следует из (27.8) при $\alpha \ll kT$, может быть получено и из диффузионного приближения (26.15). (Если $\alpha \ll kT$, то $\alpha = \beta$ и из (27.1), (27.2), (26.7) следует $\langle(\Delta\varepsilon)^2\rangle = 2(\alpha^3 + \beta^3)/(\alpha + \beta) = 2\alpha^2$.)

§ 28. Константа скорости мономолекулярного распада в переходной области давлений

В переходной области между пределами низких и высоких давлений константа скорости мономолекулярного распада определяется интегралом (19.4) или, в приближении сильных столкновений, интегралом (24.7), зависящим нетривиальным образом не только от температуры, но и от плотности среды (от числа v). Точное вычисление интеграла (19.4) или (24.7) возможно лишь численными методами, и определение k во всей области перехода от k_0 к k_∞ на плоскости «температура—плотность» связано с гораздо большей вычислительной работой, чем при расчетах k_∞ и k_0 . Однако ценой небольшой потери точности, заведомо меньшей, чем погрешность исходных параметров задачи и теоретических предпосылок, процедура вычислений может быть значительно упрощена. Метод приближенного вычисления константы скорости мономолекулярного распада в переходной области давлений и его обоснование заключаются в следующем. Анализ функции $X(\varepsilon) = x(\varepsilon)/\bar{x}(\varepsilon)$, вычисленной с любой из моделей типа сильных столкновений, показывает, что $X(\varepsilon)$ монотонна и довольно быстро меняется при небольшом изменении ε в окрестности точки $\varepsilon = \varepsilon_1$,

определяемой равенством [85]

$$k(\varepsilon) = v. \quad (28.1)$$

Это позволяет при вычислении k по обе стороны от точки ε_1 заменить функцию $X(\varepsilon)$ ее асимптотическими выражениями

$$X(\varepsilon) = 1, \quad \varepsilon < \varepsilon_1, \quad X(\varepsilon) = v/k(\varepsilon), \quad \varepsilon > \varepsilon_1. \quad (28.2)$$

Используя для оценок выражение $k(\varepsilon)$ в степенном приближении (22.9), можно показать, что связанная с приближением (28.2) относительная погрешность вычисления k максимальна в случае $\varepsilon_1 = D + (f - 1)kT$, т. е. при значениях v , соответствующем примерно середине переходной области от первого ко второму порядку реакции по давлению, и составляет в максимуме около $[e(f + 1)]^{-1}$ [34].

С учетом (28.2) константа скорости мономолекулярного распада представляется в виде

$$k = k_1 + k_2, \quad (28.3)$$

$$k_1 = \frac{kT}{hz} e^{-\delta} \sum_{\varepsilon^+ = 0}^{\varepsilon_1 - D} g_{vr}^+(\varepsilon^+) e^{-\Theta^+} = \frac{kT}{hz} e^{-\delta} \left(z_{vr}^+ - \sum_{\varepsilon^+ = \varepsilon_1 - D}^{\infty} g_{vr}^+(\varepsilon^+) e^{-\Theta^+} \right), \quad (28.4)$$

$$\Theta^+ = \Theta - \delta,$$

$$k_2 = k_0(\varepsilon_1), \quad (28.5)$$

$k_0(\varepsilon_1)$ — константа скорости мономолекулярного распада в пределе низких давлений [см. формулы (24.7), (28.5) и (28.11)], вычисленная при замене D на ε_1 . При малых значениях $\varepsilon_1 - D$, $[\varepsilon_1 - D \lesssim (f - 2)kT]$ удобнее пользоваться первым из выражений (28.4) для k_1 . (В случае малых $\varepsilon_1 - D$ число слагаемых суммы $g_{vr}^+(\varepsilon^+) \exp(-\Theta^+)$ сравнительно невелико.) При $\varepsilon_1 - D > (f - 2)kT$ более удобно второе выражение (28.4). В этом случае можно использовать степенное приближение (20.16) для плотности состояний активированной молекулы и заменить сумму состояний с энергиями от ε_1 до бесконечности интегралом, выражающимся через неполную гамма-функцию (см. также § 31, раздел 2).

В практических расчетах k во всей переходной области давлений в качестве независимой переменной удобно задавать не v , а ε_1 . При этом решение уравнения (28.4) сводится просто к вычислению $k(\varepsilon_1)$. Вся изотерма $k = k(v)$ может быть с хорошей точностью построена после расчета $k(\varepsilon_1)$ для ряда (порядка десяти) значений ε_1 . В качестве таких значений можно выбрать $kT + D$, $2kT + D$, ..., $2(f - 2)kT + D$. Заметим, что для вычисления $k(\varepsilon + \Delta\varepsilon)$ после того, как вычислено $k(\varepsilon)$, нет необходимости рассчитывать всю сумму $\sum W_{vr}^+$ заново. Достаточно лишь вычислить приращение $\sum W_{vr}^+$ и $\Omega(\varepsilon + \Delta\varepsilon)$. Для построения семейства изотерм $k(v, T)$ целесообразно сначала вычислить $k(\varepsilon)$ в широком диапазоне энергий $kT_{\min} \leq \varepsilon - D \leq 2(f - 2)kT_{\max}$ (всего та-

ких точек — несколько десятков), где $T_{\min}$ и $T_{\max}$ — минимальная и максимальная температуры искомого семейства изотерм. После этого на каждой изотерме в любой точке, где ν равно какой-либо из вычисленных k (ϵ), находится k по формулам (28.3) — (28.5) и графически или другим интерполяционным методом восстанавливается вся изотерма. Другие приближения для вычисления k в переходной области давлений см. в [54, 108].

Глава VII

ОГРАНИЧЕНИЯ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ, СВЯЗАННЫЕ С СОХРАНЕНИЕМ ВРАЩАТЕЛЬНОГО МОМЕНТА ПРИ СПОНТАННОМ РАСПАДЕ

Статистическая гипотеза о равной заселенности всех изоэнергетических состояний активной молекулы имеет безусловные ограничения, связанные с законом сохранения полного вращательного момента в процессе спонтанного распада. Необратимое превращение исходной молекулы А в продукты реакции $B + C$ происходит обычно на конечных расстояниях между В и С. Поэтому при любом отличном от нуля значении вращательного момента продукты реакции имеют вращательную энергию. Иными словами, часть вращательной энергии молекулы переходит в кинетическую энергию продуктов реакции, и, следовательно, не вся вращательная энергия может быть использована для разрыва химических связей. Это означает, что граница активной молекулы определяется не только полной внутренней энергией, но и вращательным моментом молекулы.

Зависимость границы активной молекулы от вращательного момента необходимо учитывать прежде всего при вычислении константы скорости мономолекулярного распада в пределе низких давлений, где константа скорости в основном определяется числом столкновений в единицу времени, умноженным на долю активных молекул, образующихся при одном столкновении.

В пределе высоких давлений состояния на критической поверхности заселены равновесно, и, следовательно, при заданной энергии они заселены одинаково независимо от вращательного момента. В этом случае вопрос об эффективности передачи вращательной энергии в координату реакции не представляет интереса, поскольку состояния на координате реакции заселены равновесно. При высоких давлениях это равновесие поддерживается в результате столкновений с частицами среды. Для расчета константы скорости важен лишь факт существования равновесия, а не эффективность тех или иных взаимодействий, которые приводят к нему.

Однако сохранение вращательного момента в процессе спонтанного распада проявляется и при высоких давлениях. Дело в том, что вращательное движение нельзя полностью отделить от координаты реакции. Вращательные координаты являются как бы дополнительными координатами реакции. При достаточно большом вращательном моменте молекула может быть разорвана на фрагменты центробежными силами.

Формулы для k_0 , приведенные в гл. VI, следует рассматривать как два предельных случая: полной активности и полной пассивности вращательного движения в эндотермической реакции мономолекулярного распада. В первом случае в число f наряду с колебательными включены и вращательные степени свободы молекулы как целого, а во втором случае вращательные степени свободы в число f не входят. Эти предельные случаи являются, по существу, лишь верхней и нижней границами для эффективности вращений в кинетике мономолекулярного распада при низких давлениях.

Формулы для k_∞ получены в § 23 в приближении прекращения взаимодействия вращательного движения с координатой реакции при фиксированном значении координаты реакции.

Учет ограничений, связанных с сохранением вращательного момента в процессе спонтанного распада, приводит к некоторому изменению предэкспоненциальных множителей констант k_∞ и k_0 . Подробному анализу этого вопроса посвящены следующие два параграфа.

§ 29. Роль вращений в кинетике мономолекулярного распада при высоких давлениях

Без учета сохранения вращательного момента константа скорости мономолекулярного распада в пределе высоких давлений при любой структуре активированной молекулы выражается общей формулой (23.3), в которой z_{vr}^+ равно произведению колебательной $(z^v)^+$ и вращательной $(z^r)^+$ статистических сумм активированной молекулы (в $(z^v)^+$ включены все колебательные степени свободы активированной молекулы, кроме координаты реакции).

В течение последних 10—15 лет вместе с более детальным изучением роли различных видов внутримолекулярного движения в кинетике реакций, которое стало возможным с развитием экспериментальной и вычислительной техники, усложнилось и понятие активированной молекулы и связанного с ним представления о структуре предэкспоненциального множителя константы k_∞ . В литературе, однако, нет достаточно ясного изложения этого вопроса. В монографии [54], посвященной мономолекулярным реакциям, например, утверждается, что в пределе высоких давлений различные варианты статистической теории дают один и тот же результат (23.3). При этом не указывается, что такое совпадение выражений для k_∞ имеет лишь формальный характер — оно верно с точностью до расшифровки понятия активированной молекулы и смысла множителей $(z^v)^+$, $(z^r)^+$.

В том случае, когда положение максимума эффективного потенциала на координате реакции r зависит от вращательного состояния молекулы, в величину $(z^r)^+$, как известно [110], вносят вклад конфигурации с различными значениями r . Отсюда, однако, не следует, что такие же значения r отвечают активированной молекуле (активированному комплексу), как это утверждается, например, в обзоре [110]. Для некоторых видов потенциала (а при достаточно высоких температурах — для всех потенциалов), как будет видно из дальнейшего, вращательный предэкспоненциальный множитель константы k_∞ вообще не может быть представлен в виде статистической суммы какого-либо комплекса. Вопрос о том, к каким значениям координаты реакции во всех таких случаях относится колебательная статистическая сумма $(z^v)^+$, требует разъяснения. Этот же вопрос относится и к такой важной характеристике мономолекулярной реакции при высоких давлениях и в переходной области, как константа скорости спонтанного распада молекулы, находящейся в определенном вращательном состоянии при заданной колебательной энергии и энергии внутренних вращений [54, 110]. В условиях селективного возбуждения отдельных видов внутримолекулярного движения представляет интерес также константа скорости спонтанного распада $k(\epsilon, M)$ при заданных значениях полной внутренней энергии ϵ и вращательного момента M или при заданном значении ϵ , но усредненная по всем возможным вращательным состояниям [обозначим такую константу $k(\epsilon)$].

Данный раздел посвящен качественному анализу «колебательно-вращательной структуры» предэкспоненциального множителя с учетом сохранения вращательного момента при спонтанном распаде, вычислению вращательного множителя k_∞ для трех видов потенциала на координате реакции (потенциал с хорошо выраженным максимумом, потенциал Морзе и кулоновское взаимодействие) и получению общих статистических выражений для $k(\epsilon, M)$ и $k(\epsilon)$. Имеются в виду только простейшие мономолекулярные реакции, протекающие без существенной качественной перестройки образующихся фрагментов относительно исходной молекулы.

Для решения поставленной задачи обсудим сначала несколько подробнее два условия активированного состояния (геометрическое и энергетическое), сформулированные в § 22.

Если в точке r^+ прекращается взаимодействие движения по координате реакции действительно со всем остальным внутримолекулярным движением, то энергетическое условие выражается в виде

$$E \geq D + \Phi(r_m), \quad (29.1)$$

$\Phi(r_m)$ — максимальное значение потенциала $\Phi(r)$ при растяжении молекулы по координате реакции (для монотонно возрастающего потенциала $\Phi(r_m) = 0$). Оба указанных в § 22 условия активированного состояния существенно используются в вариантах статистических теорий (теория абсолютных скоростей реакции и ее

дальнейшее развитие — теория РРКМ): 1) состояния на границе s^+ полагаются заселенными равновесно относительно изоэнергетических состояний активной молекулы, что возможно лишь при сильном взаимодействии по одну сторону от границы s^+ ; 2) пересечение этой границы в сторону возрастания r означает необратимую реакцию (это обеспечивается необходимым запасом энергии на координате реакции и прекращением взаимодействия при $r > r^+$).

Значения r^+ и их зависимость от внутренней энергии молекулы точно не известны. Однако неопределенность r^+ не очень велика. Вследствие указанной сильной зависимости потенциальной энергии от межатомных расстояний значение r^+ при всех внутренних энергиях $\varepsilon \simeq D$ сравнимо с равновесной длиной l разрываемой связи ($r^+ \simeq 1,5l$)¹.

Точка r^+ является эффективной границей взаимодействия с координатой реакции, однако не для всех внутримолекулярных движений. Для вращения вокруг какой-либо оси, перпендикулярной координате реакции, такой границы не существует. Движение по координате реакции при $r \geq r^+$ можно приближенно описать с помощью эффективного потенциала

$$\Phi(r, M_{23}) = \Phi(r) + M_{23}^2/2I(r), \quad r \geq r^+, \quad (29.2)$$

$$M_{23}^2 \equiv (M_2^+)^2 + (M_3^+)^2, \quad I(r) = [I_1(r) + I_2(r)]/2,$$

где M_2^+ и M_3^+ — проекции момента на главные оси, перпендикулярные координате реакции; $I_2(r)$ и $I_3(r)$ — моменты инерции, соответствующие указанным осям. Возможность такого описания связана со следующим. Одна из главных осей растянутой молекулы ($r \geq r^+$) параллельна или почти параллельна координате реакции, а две другие оси соответственно перпендикулярны этой координате. При этом моменты инерции $I_2(r)$ и $I_3(r)$ примерно равны, и

¹ Один из приближенных способов определения r^+ связан с использованием принципа минимума локальной плотности уровней [70]. Расчеты r^+ для реакции $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$, основанные на этом принципе [79], показали, что в области энергий, вносящей основной вклад в интеграл для k_∞ , $r^+/l \simeq 1,5 \div 2$. Минимум локальной плотности уровней, однако, выражен очень слабо и поэтому не может служить точной характеристикой активированного состояния.

В работах Трое и соавторов [95] и др.) предпринята попытка обойти трудность, связанную с неопределенностью значения r^+ . Вместо состояний на критической поверхности в этих работах рассматриваются так называемые адиабатические каналы реакции, отвечающие определенным, сохраняющимся в процессе спонтанного распада квантовым числам. Такой подход в принципе позволяет более полно учесть зависимость эффективного потенциала на координате реакции от конкретных «траекторий» распада. Суммирование скоростей реакции по различным адиабатическим каналам производится при $r \gg r^+$, где подсчет числа состояний существенно упрощается, так как «молекула» при $r \gg r^+$ представляет собой независимые продукты реакции. Однако статистические веса таких состояний с одинаковыми энергиями нельзя считать равными и для их определения в строгой постановке задачи нужно рассматривать корреляцию состояний активированной молекулы и продуктов реакции, что сделать, конечно, не проще, чем определить точку r^+ .

каждый из них в удовлетворительном приближении можно заменить средней величиной. Вращение при $r > r^+$ слабо взаимодействует с другими степенями свободы (кроме координаты реакции). Поэтому в процессе необратимого увеличения r при $r > r^+$ составляющая момента M_{23} является приближенным интегралом движения.

Таким образом, сильное динамическое взаимодействие вращения вокруг оси, перпендикулярной координате реакции, с движением вдоль координаты реакции не прекращается и при $r > r^+$, т. е. за пределами активированных состояний. Энергетическое условие для активированной вращающейся молекулы записывается аналогично (29.1), но роль энергии координаты реакции согласно механике вращающегося осциллятора играет теперь сумма E и вращательной энергии, а роль $\Phi(r)$ — эффективный потенциал $\Phi(r, M_{23})$. В результате вместо (29.1) имеем

$$E + M_{23}^2/2I(r) \geq D + \delta(M_{23}), \quad (29.3)$$

где $\delta(M_{23})$ — значение $\Phi(r, M_{23})$ в точке максимума.

В статистическом приближении заселенности всех состояний активной молекулы с одинаковыми значениями полной внутренней энергии и вращательного момента M равны. Поэтому сумму (19.1) можно представить в виде

$$\sum_i k_i x_i = \sum_{\epsilon, M} g_{\epsilon, M} k(\epsilon, M) x(\epsilon, M), \quad (29.4)$$

где $g_{\epsilon, M}$ — число состояний активной молекулы при заданных значениях ϵ и M ; $x(\epsilon, M)$ — заселенность одного такого состояния;

$$k(\epsilon, M) = \frac{1}{g_{\epsilon, M}} \left(\sum_i k_i \right)_{\epsilon=\text{const}, M=\text{const}}, \quad (29.5)$$

$k(\epsilon, M)$ — среднее значение k_i по состояниям с фиксированными ϵ и M .

В пределе высоких давлений заселенности всех изоэнергетических состояний активной молекулы равновесны и, следовательно, равны независимо от величины и направления вращательного момента. Поэтому сумму (19.1) в пределе высоких давлений можно представить также в виде

$$k_{\infty} \equiv \sum_i k_i x_i = \sum_{\epsilon} g_{\epsilon} k(\epsilon) x(\epsilon), \quad (29.6)$$

где $k(\epsilon)$ определено формулой (19.3).

Удельные константы скорости спонтанного распада $k(\epsilon, M)$ и $k(\epsilon)$ вычислены в Приложении 2. Эти константы, как отмечалось, могут представить интерес в связи с экспериментами, в которых осуществляется селективная активация определенных групп внутримолекулярных степеней свободы. Константы $k(\epsilon, M)$ и $k(\epsilon)$ нужны также для вычисления k в переходной области давлений. Что касается вычисления k_{∞} , то его удобнее выполнять путем

непосредственного суммирования (19.1) без предварительного усреднения k_i по изоэнергетическим или по изоэнергетическим и «изомоментным» состояниям активной молекулы (поскольку k_∞ не связано непосредственно с числом состояний активной молекулы).

Сумма (19.1) представляет собой поток числа состояний активированной молекулы через критическую поверхность (через точку $r = r^+$ на координате реакции). Сумму по вращательным состояниям активированной молекулы можно заменить интегралом. При этом интегрирование удобно производить в проекциях M_1^+ , M_2^+ , M_3^+ момента на оси активированной молекулы. Поток числа состояний в сторону возрастания r , заключенных в элементе $dE dM_1^+ dM_2^+ dM_3^+$ (где E — энергия координаты реакции), с фиксированным полным набором колебательных квантовых чисел, характеризующим одно состояние колебательной подсистемы, не включающей координату реакции, можно представить в виде

$$\rho(r, E) v(r, E) = \frac{8\pi^2}{h^4} v(r, E) \frac{\partial}{\partial r} \int_0^r \frac{\partial p}{\partial E} dr'.$$

Здесь $\rho(r, E)$ — плотность указанных состояний²; v и p — скорость и импульс относительного движения по координате реакции, которое предполагается квазиклассическим; $(2/h) \int_0^r (\partial p / \partial E) dr'$ — плотность числа состояний для движения по координате реакции, ограниченного точкой r . Замечая, что

$$v(r, E) \frac{\partial}{\partial r} \int_0^r \frac{\partial p}{\partial E} dr' = 1,$$

имеем

$$\rho(r, E) v(r, E) = 8\pi^2/h^4. \quad (29.7)$$

Для вычисления k_∞ нужно проинтегрировать (29.7) по всем M_i^+ и по E , а также просуммировать по колебательным состояниям и по состояниям заторможенных внутренних вращений (если таковые имеются) при $r = r^+$ с весом $e^{-\Theta/z^v z^r}$ и с учетом ограничения (29.3). Это дает

$$k_\infty = \frac{64\pi^2 L^+}{h^4 z^{v+r}} \sum_{v,i} \int_0^\infty dM_1^+ \int_0^\infty dM_2^+ \int_0^\infty dM_3^+ \int_{\max(R,0)}^\infty e^{-\epsilon/kT} dE, \quad (29.8)$$

² Отметим, что $\rho(r, E)$ представляет собой квазиклассическую плотность вероятности канонического распределения для молекулы, находящейся в заданном квантовом колебательном состоянии, по переменным E, r, M_i^+ .

$$R \equiv D + \delta(M_{23}) - \frac{(M_2^+)^2}{2I_2^+} - \frac{(M_3^+)^2}{2I_3^+},$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{vi}^+ + \sum_{i=1}^3 \frac{(M_i^+)^2}{2I_i^+} + E, \quad (29.9)$$

ε_{vi}^+ — энергия колебаний и внутренних вращений активированной молекулы (индекс vi нумерует состояния колебаний и внутренних вращений); I_i^+ — моменты инерции активированной молекулы. (Здесь и в дальнейшем индекс «+» означает, что соответствующая величина вычисляется при $r = r^+$.) Вычисление (29.8) (см. Приложение 3) приводит к следующему результату:

$$k_{\infty} = \frac{kT}{h} \frac{L^+ z_{vi}^+ (z_1^r)^+ z_{23}^r}{z^v z^r} e^{-\delta}, \quad (29.10)$$

где $z_{vi}^+ = \sum_{vi} \exp(-\varepsilon_{vi}^+/kT)$ — статистическая сумма колебаний и внутренних вращений активированной молекулы, не включающая координату реакции; $(z_1^r)^+ = \sqrt{2\pi I_1^+ kT/h}$ — статистическая сумма одномерных вращений (вращение активированной молекулы вокруг касательной к координате реакции в точке $r = r^+$);

$$z_{23}^r \simeq \frac{2}{h^2} \left[\int_0^{M_0} \exp\left[-\frac{\delta(y)}{kT}\right] y dy + I^+ kT \exp\left[-\frac{\delta(M_0)}{kT}\right] \right]; \quad (29.11)$$

$$I^+ = (I_2^+ + I_3^+)/2;$$

M_0 — значение M_{23} , определяемое уравнением

$$M_{23}^2/2I^+ = D + \delta(M_{23}). \quad (29.12)$$

Формулу (29.10) можно также представить в виде

$$k_{\infty} = g_r k_{\infty}^{(0)},$$

где $k_{\infty}^{(0)} = (kT/h)(L^+ z_{vi}^+/z^v) e^{-\delta}$ — константа скорости мономолекулярного распада невращающейся молекулы; $g_r = (z_1^r)^+ z_{23}^r/z^r$ — множитель, учитывающий влияние вращения на скорость мономолекулярного распада в пределе высоких давлений.

Вычислим z_{23}^r для трех типов потенциала $\Phi(r)$.

1) Потенциал $\Phi(r)$ имеет ярко выраженный максимум $\Phi(r_m) > 0$ в точке $r_m \simeq r^+$, обусловленный, например, пересечением термов. В таком случае положение максимума эффективного потенциала совпадает с r^+ , не смещаясь (или почти не смещаясь) при изменении вращательного момента. Таким взаимодействием на координате реакции характеризуется, например, молекула N_2O [80] (рис. 14). В рассматриваемом случае вся вращательная энергия активированной молекулы теряется в процессе реакции

необратимо и, в частности, роль $\delta(M_{23})$ играет вся энергия ε_{23}^+ вращения активированной молекулы вокруг осей, перпендикулярных координате реакции. При этом удастся вычислить z_{23}^r точнее, чем в приближениях (29.11) и эффективного потенциала (29.2). Подстановка $\delta(M_{23}) = \varepsilon_{23}^+$ в (П 3.1) (см. Приложение 3) и непосредственное интегрирование (П 3.1) приводят к следующему результату для z_{23}^r и g_r :

$$z_{23}^r = z_{23}^+ \equiv 2 \sqrt{I_2^+ I_3^+} kT / \hbar^2, \quad g_r = g_r^+,$$

$$g_r^+ \equiv (z^r)^+ / z^r = \sqrt{I_1^+ I_2^+ I_3^+ / (I_1 I_2 I_3)}.$$

Здесь $(z^r)^+ = (z_{23}^r)^+ (z_1^r)^+$ — вращательная статистическая сумма активированной молекулы. В рассматриваемом случае пересечения термов в показатель экспоненты (29.10) вместо D следует подставить $D_0 \equiv D + \Phi(r_m)$.

2) Потенциал возрастает при растяжении связи по степенному закону $\Phi(r) \sim r^{-n}$ с показателем степени $0 < n \leq 2$. К потенциалам такого типа относится, например, кулоновский потенциал притяжения. Соответствующий эффективный потенциал не имеет центробежного барьера, т. е. в рассматриваемом случае $\delta(M_{23}) = 0$. При этом из (29.11) следует

$$z_{23}^r = \frac{2I^+ kT}{\hbar^2} (\delta + 1) \approx (z_{23}^r)^+ (\delta + 1),$$

$$g_r \approx g_r^+ (\delta + 1).$$

Для потенциалов типа 2) энергия ε_{23}^+ вращения вокруг осей, перпендикулярных координате реакции, столь же эффективно переходит в энергию разрыва химической связи, как и энергия движения по самой координате реакции невращающейся молекулы. Иными словами, реакционный канал становится двумерным по числу степеней свободы (две вращательные степени свободы в классической статистике эквивалентны одной колебательной); всякое состояние в точке r^+ с энергией $\varepsilon_{23}^+ + E$, большей D , является активированным. Вращательный множитель g_r достигает при этом максимального в рамках статистического подхода значения.

3) $\Phi(r)$ — потенциал Морзе. Если потенциал $\Phi(r)$ при растяжении молекулы по координате реакции монотонно возрастает (быстрее, чем r^{-2}), то положение максимума эффективного потенциала $r = r_m$ зависит от M . Оценки показывают, что для молекулярных потенциалов с такими свойствами тепловым значениям M при $kT \ll D$ отвечает значительное относительное удлинение

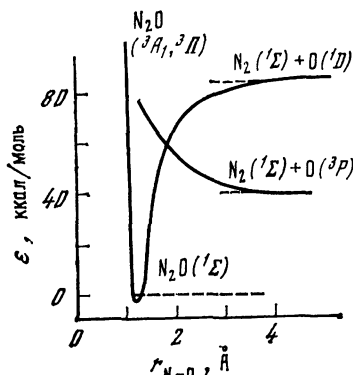


Рис. 14. Одномерная схема термов молекулы N_2O вдоль координаты реакции распада

r/l разрываемой связи в точке $r = r_m$. Это позволяет для «умеренно сложных» молекул, линейные размеры которых имеют тот же порядок величины, что и равновесные длины связей, использовать при расчетах высоты центробежного барьера приближение $I(l+r) = I(l)(1+r/l)^2$. В случае двухатомных молекул эта зависимость $I(r)$ является точной (см. расчеты центробежных барьеров для двухатомных молекул [33, 56] и § 5). Для потенциала Морзе со значениями параметра $l/r_m = 2,5 \div 3$ аналогично (5.3) имеем

$$\delta(M_{23}) = BD(1 - E/D)^{1/2}, \quad (29.13)$$

где E — пороговое значение энергии координаты реакции, удовлетворяющее равенству (29.3).

Формула (29.13) вместе с равенством (29.3) определяет зависимость $\delta(M_{23})$ в параметрическом виде с параметром E . Результаты расчетов этой зависимости в явном виде с хорошей точностью аппроксимируются формулой

$$\delta(M_{23}) = B'D^{-1/4} \left(\frac{M_{23}^2}{2I} \right)^{1/4}, \quad I = \mu l^2, \quad (29.14)$$

μ — приведенная масса двух частиц — продуктов реакции; коэффициент B' зависит от B и при изменении B от 0,5 до 0,4 изменяется соответственно от 0,27 до 0,31.

Из (29.12) и (29.14) при $\delta \gg 1$ следует $\exp[-\delta(M_0)/kT] \ll 1$ и, согласно (29.11)

$$z_{23}^r = \frac{2}{\hbar^2} \int_0^\infty e^{-\alpha y^{1/4}} y dy, \quad (29.15)$$

$$\alpha = BD^{-1/4} (2I)^{-1/4} (kT)^{-1}.$$

Интеграл (29.15) сводится к гамма-функции. Вычисления дают

$$z_{23}^r = \frac{5}{7} \frac{\Gamma(5/7)}{\hbar^2 \alpha^{5/7}} = \frac{5}{7} \frac{\Gamma(5/7)}{(B')^{5/7}} \frac{2IkT}{\hbar^2} \delta^{2/7},$$

$$g_r = \frac{5}{7} \frac{\Gamma(5/7)}{(B')^{5/7}} \frac{2IkT}{\hbar^2 z_{23}^+} \delta^{2/7} g_r^+, \quad \Gamma(5/7) \simeq 1,30.$$

Коэффициент $5/7 \Gamma(5/7) (B')^{-5/7}$ при $0,31 \geq B' \geq 0,27$ составляет 2,1—2,4. Полагая $2IkT/[\hbar^2 (z_{23}^+)^2] = 1/2 \div 1/3$ в соответствии с приведенной выше оценкой отношения $l+r^+$ к равновесной длине связи $[(1+r^+/l) \simeq 1,5 \div 2]$, приходим к следующей оценке вращательного множителя:

$$g_r \simeq (1,2 \div 0,7) \delta^{2/7}. \quad (29.16)$$

Отсюда следует, что в практически наиболее интересной области температур ($40 > \delta > 10$) вращательный множитель для потенциалов типа Морзе, рассчитанный с учетом центробежного барьера, примерно в 1,4—3,4 раза больше вращательного множителя,

получаемого при фиксации максимума эффективного потенциала в критической точке r^+ .

Точные абсолютные значения и температурную зависимость вращательного множителя g_r экспериментально выделить на фоне возможных погрешностей затруднительно. Тем не менее эту зависимость следует принимать во внимание при определении энергии активации и ее связи с энергией реакции D по уточненным экспериментальным данным.

§ 30. Роль вращений в кинетике мономолекулярного распада при низких давлениях

Статистические вычисления константы скорости мономолекулярного распада в пределе низких давлений с учетом сохранения вращательного момента M проводились первоначально для молекул в форме симметрического волчка (см. работы Маркуса и др. [54, 76, 89, 110, 111]). При этом ограничения, связанные с сохранением M , налагались не на все вращения молекулы как целого, а только на адиабатические вращения. Адиабатическими в данном случае называются вращения, которые характеризуются вращательным квантовым числом, сохраняющимся в процессе спонтанного распада.

Таковым является число j , однозначно определяющее вращательный момент M . Что касается проекции M_z момента на ось волчка, то она вследствие взаимодействия вращений с колебаниями не сохраняется. Тем не менее сохранение вращательного момента налагает ограничение и на M_z , поскольку M_z не может быть больше M . Строго говоря, такое ограничение несущественно лишь при сильном неравенстве моментов инерции симметрического волчка ($I_2 = I_3 \gg I_1$).

Вывод выражения для предэкспоненциального вращательного множителя g_r в указанной упрощенной постановке задачи (без учета ограничения $M_z \leq M$) подробно изложен в обзоре [110] и в монографии [54]. Согласно [54, 111], множитель g_r определяется формулой

$$g_r = \left[\frac{I}{I^+} + \frac{n-1}{\delta} \left(1 - \frac{I}{I^+} \right) \right]. \quad (30.1)$$

Здесь I и I^+ — моменты инерции исходной и активированной молекул в форме симметрического волчка относительно вращений вокруг осей, перпендикулярных оси симметрии волчка; n — число колебательных степеней свободы.

В том случае, когда положение максимума эффективного потенциала зависит от M , вместо I^+ в формулу (30.1) подставляется некоторая эффективная величина, зависящая от температуры [76, 107, 110]. Конкретные расчеты g_r выполнены для степенного (дисперсионного) потенциала притяжения $\Phi(r)$ [76].

Полный предэкспоненциальный множитель константы скорости k_0 получается умножением g_r на предэкспоненциальный мно-

житель, вычисленный для невращающейся молекулы (в формулах (24.8), (25.5) и (25.11) для невращающейся молекулы в качестве f следует подставить число колебательных степеней свободы). Неадиабатическое вращение приближенно учитывается путем умножения g_r на

$$\frac{\Gamma(f)}{\Gamma(f + 1/2)} \sqrt{\delta},$$

что эквивалентно формальному добавлению к колебательным степеням свободы молекулы одной вращательной степени свободы (увеличение числа f на $1/2$).

Далее рассматривается решение задачи о вращательном множителе в более общей постановке [37] для молекулы с произвольными значениями трех главных моментов инерции I_1, I_2, I_3 .

Исследуем случаи тех же трех потенциалов, что и в § 29.

1) Потенциал вдоль координаты реакции имеет хорошо выраженный максимум в точке $r \simeq r^+$. В рассматриваемом случае, как уже отмечалось в § 29, точка максимума $r = r_m$ эффективного потенциала (29.2) практически независимо от величины M совпадает с точкой r^+ , и вращательная энергия активированной молекулы целиком переходит в кинетическую энергию продуктов реакции. Следовательно, распадаться спонтанно могут лишь те молекулы, для которых сумма колебательной ε и вращательной ε_r энергий удовлетворяют условию

$$\varepsilon + \varepsilon_r \geq D_0 + \varepsilon_r^+, \quad (30.2)$$

$$\varepsilon_r = \sum_{i=1}^3 \frac{M_i^2}{2I_i}, \quad \varepsilon_r^+ = \frac{M^2}{2I^+}.$$

Здесь D_0 — значение потенциала $\Phi(r)$ в точке максимума; I^+ — максимальный момент инерции активированной молекулы.

В соответствии с общими положениями статистической теории и с квазиклассичностью вращений представим константу скорости мономолекулярного распада при низких давлениях в виде, явно выражающем вклады колебательного и вращательного движений:

$$k_0 = \frac{8\pi^2 \nu A k T}{h^3 z} \int_{-\infty}^{\infty} dM_1 \int_{-\infty}^{\infty} dM_2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\Theta_r} dM_3 \times \\ \times \int_{\max(\delta_0 + \Theta_r^+ - \Theta_r, 0)}^{\infty} \Omega_v(\varepsilon) e^{-\Theta} d\Theta, \quad (30.3)$$

$$\Theta_r \equiv \varepsilon_r / kT, \quad \Theta_r^+ \equiv \varepsilon_r^+ / kT,$$

$$\delta_0 \equiv D_0 / kT,$$

$\Omega_v(\varepsilon)$ — плотность колебательных состояний активной молекулы. В дальнейших расчетах используем для $\Omega_v(\varepsilon)$ приближение

(20.15), (20.16), представленное в виде

$$\Omega_v(\varepsilon) = \frac{1}{\Gamma(n)} \frac{\bar{z}^v}{kT} (\Theta + a\Theta_0)^{n-1}, \quad (30.4)$$

$$a \approx 1, \quad \Theta_0 \equiv \varepsilon_0/kT,$$

где n — число колебательных степеней свободы. Коэффициент A зависит от параметра $\eta_1 \equiv (n + 1/2)/(\delta_0 + \Theta_0)$ и от характера активации: $A = 1/(1 - \eta_1)$ — для сильных столкновений, $A = 1$ — для активации путем образования промежуточного статистического комплекса и $A = 1 - \eta_1$ — в случае лестничного приближения с шагом $\Delta\varepsilon \approx \sqrt{2}kT$ (см. § 24, 25).

Интегрирование (30.3) производится по всем состояниям активной молекулы, энергетическая граница которых удовлетворяет условию (30.2). Точное интегрирование (30.3) ведет к довольно громоздкому результату. Однако при неравенстве $(\delta_0 + \Theta_0) I_i/I^+ \gg 1$, которое практически всегда выполняется, основной вклад в интеграл (30.3) вносит область малых вращательных энергий ($\varepsilon_r \ll D$), в которой при $(n - 1)/\delta_0 \ll 1$, согласно (30.4),

$$kT \int_{\delta_0 + \Theta_r^+ - \Theta_r} \Omega_v(\varepsilon) \exp(-\Theta) d\Theta \approx$$

$$\approx \frac{\bar{z}_v (\delta_0 + \Theta_0 + \Theta_r^+ - \Theta_r)^{n-1}}{\Gamma(n)} \exp(\Theta_r - \delta_0 - \Theta_r^+). \quad (30.5)$$

Кроме того, при $\varepsilon_r \ll D$

$$(\delta_0 + \Theta_0 + \Theta_r^+ - \Theta_r)^{n-1} \approx (\delta_0 + \Theta_0)^{n-1} \exp[\eta_v(\Theta_r^+ - \Theta_r)], \quad (30.6)$$

$$\eta_v \equiv (n - 1)/(\delta_0 + \Theta_0).$$

В этом приближении интегрирование (30.3) дает

$$k_0 = \frac{vA}{\Gamma(n)} \frac{\bar{z}^v}{z^v} \frac{(\delta_0 + \Theta_0)^{n-1} \exp(-\delta_0)}{\sqrt[3]{\prod_1^3 [I_i/I^+ + \eta_v(1 - I_i/I^+)]}}. \quad (30.7)$$

Результат (30.7) отличается от выражения для константы скорости мономолекулярного распада, вычисленной без учета вклада вращений в энергию разрыва связи [см. формулу (25.5)] при $A = 1$ и при значении f , равном числу колебательных степеней свободы молекулы, на множитель

$$g_r = \prod_{i=1}^3 \left[\frac{I_i}{I^+} + \eta_v \left(1 - \frac{I_i}{I^+} \right) \right]^{-1/2}. \quad (30.8)$$

В пределе $(I_i/I^+)/\eta_v = 0$ вся энергия вращений активна в реакции. Непосредственное вычисление в этом случае дает

$$g_r = \frac{\Gamma(n)}{\Gamma(n + 3/2)} (\delta_0 + \Theta_0)^{3/2}.$$

Однако из (30.8) в этом пределе следует $g_r = \eta_v^{-3/2}$, что связано с большой погрешностью использованного приближенного метода вычисления (30.8) при $(I_i/I^+)/\eta_v < 1$. Указанная погрешность может быть уменьшена путем формальной замены числа $n - 1$ в выражении для η_v в формуле (30.8) на $\gamma \equiv [\Gamma(n + 3/2)/\Gamma(n)]^{2/3}$ при $(I_i/I^+)/\eta_v < 1$. Это дает

$$g_r = \prod_{i=1}^3 \left[\frac{I_i}{I^+} + \frac{\gamma}{\delta_0 + \Theta_0} \left(1 - \frac{I_i}{I^+} \right) \right]^{-1/2}. \quad (30.9)$$

При $I_2 = I_3$ и $I_1/I^+ = 0$ формула (30.8) переходит в приближение, предложенное в [107].

В случае двумерных вращений (линейная молекула с моментом инерции I) вычисление аналогичных (30.3), но двукратных по M_i интегралов приводит к выражению (30.1). Для получения правильного результата при $I/(\eta_v I^+) < 1$ в (30.1) нужно формально заменить $(n - 1)$ на n [107].

2) Для указанных в предыдущем параграфе степенных потенциалов $\delta(M) = 0$. Это означает, что вращательное движение так же активно в реакции, как и колебательное, и константа скорости k_0 в зависимости от механизма активации определяется формулами (24.13), (25.5) или (25.11), в которые в качестве f следует подставить $s = f + 3/2$ для нелинейных и $s = f + 1$ для линейных молекул (f — число колебательных + половина числа внутренних вращательных степеней свободы). Этот же результат для k_0 , конечно, следует и из формул (30.9), (30.1) при $I_i/I^+ = 0$. В формуле (30.1) при $I_i/I^+ \rightarrow 0$ нужно, как уже отмечалось, заменить $n - 1$ на n .

3) Потенциал Морзе. Минимальная энергия продуктов реакции, отсчитываемая от их основного состояния на бесконечном удалении, в этом случае равна значению $\delta(M)$ эффективного потенциала (29.2) в точке его максимума. Для потенциала Морзе $\delta(M)$ выражено формулой (29.14). Искомая константа скорости реакции определяется выражением (30.3), в которое теперь вместо ϵ_r^+ нужно подставить $\delta(M_{23})$ при $M_{23} = M$ (максимум передачи вращательной энергии в координату реакции при заданном значении M имеет место, если $M_1^+ = 0$). Интегралы по M_i с хорошей точностью вычисляются при приближенном представлении $\delta(M)$ в виде

$$\delta(M) = B' \frac{M^2}{2I} \left(\frac{\bar{M}^2}{2ID} \right)^{0.4}, \quad (30.10)$$

где $\bar{M}$ — абсолютная величина вращательного момента в области основного вклада подынтегральной функции

$$\exp [(\eta_v - 1) \delta(M)/kT - \eta_v \Theta_r] \quad (30.11)$$

в интеграл (30.3). Эта функция при $\varepsilon_r^+ = \delta(M)$ с точностью до независимых от M коэффициентов следует из (30.3), (30.5) и (30.6). Приравнявая модуль показателя экспоненты (30.11) единице и полагая (в первом приближении по малому параметру η_v) $\Theta_r = = 3/2$, находим

$$\bar{M} = \bar{M}^{(1)} = \sqrt{2I} \left(\frac{D^{0.4} kT\varphi}{B'} \right)^{1/2.8}, \quad (30.12)$$

$$\varphi \equiv (1 - 3\eta_v/2)/(1 - \eta_v) \approx 1 - \eta_v/2.$$

(Во втором приближении $\Theta_r = [\bar{M}^{(1)}]^2/2IkT$ и аналогичные вычисления приводят к значению $M = \bar{M}^{(2)}$, пренебрежимо мало отличающему от $\bar{M}^{(1)}$.)

В приближении (30.10), (30.12) величина $\delta(M)$ квадратична по M и, следовательно, интегрирование по M_i сводится к уже выполненному для случая 1). При этом константа скорости k_0 и вращательный множитель g_r выражаются формулами (30.7) — (30.9), в которые вместо δ_0 и I^+ нужно теперь подставить соответственно δ и зависящую от температуры величину

$$I^+(T) = (B')^{-1/2} I \delta^{3/2} \varphi^{-1/2} \approx (B')^{-1/2} I \delta^{3/2},$$

$$(B')^{-1/2} \simeq 2,5 \div 2,3.$$

(Коэффициент $\varphi^{-1/2} \sim 1 + \eta_v/7$ практически не отличается от единицы.) Ниже приведены зависимость $I^+(T)/I$ и g_r от δ для модельной молекулы, характеризующейся следующими параметрами: $I_1 = I$, $I_2 = 1,5I$, $I_3 = 2I$, $n = 3$, $\varepsilon_0 \ll D$, $(B')^{-1/2} = 2,4$. Кроме того, приведены значения множителя $G_r = = \delta^{3/2} \Gamma(n)/[g_r \Gamma(n + 3/2)]$, показывающего, во сколько раз константа скорости мономолекулярного распада уменьшается вследствие неполной активности вращений:

δ	40	30	20	15	10
$I^+(T)/I$	6,89	6,34	5,65	5,20	4,63
g_r	7,98	6,71	5,22	4,32	3,27
G_r	5,45	4,21	2,95	2,31	1,64

Для рассмотренной модели вращательный множитель g_r убывает с увеличением температуры примерно пропорционально $\delta^{0.64}$. Подобная слабая отрицательная температурная зависимость g_r в случае потенциала типа Морзе характерна и для других реальных значений I_i/I .

В заключение отметим еще раз, что в случае потенциалов типа Морзе приведенные в данном параграфе результаты относятся к молекулам, линейные размеры которых одного порядка с l . Для больших молекул I зависит от r значительно слабее — деформация связи не приводит к значительной относительной деформации большой молекулы. Поэтому для больших молекул в случае потенциалов типов 1) и 3) в пределе высоких давлений $g_r = = g_r^+ = 1$. Поэтому же минимальная вращательная энергия, ко-

торая переходит в кинетическую энергию продуктов диссоциации таких молекул, примерно равна $M^2/2I_{\max}$, где $I_{\max}$ — максимальный момент инерции исходной молекулы. Граница активных состояний определяется при этом условием (30.2), в котором теперь $I^+ = I_{\max}$. В итоге, согласно (30.8), в пределе низких давлений (достижимом для больших молекул лишь в очень разреженном газе) для вращательного множителя находим

$$g_r = \prod_{i=1}^3 \left[\frac{I_i}{I_3} + \frac{n-1}{\delta + \Theta_0} \left(1 - \frac{I_i}{I_3} \right) \right]^{-1/2}. \quad (30.13)$$

Здесь для определенности принято $I_{\max} = I_3$. Формула (30.13) по сравнению с (30.8) приводит при прочих равных условиях к меньшим значениям вращательного множителя.

Глава VIII

КИНЕТИКА МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО РАСПАДА В НЕРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ

Сначала несколько слов о терминологии. Всякая необратимая химическая реакция в той или иной мере сопровождается отклонением распределения внутренней энергии молекул от равновесного. В частности, при мономолекулярном распаде в пределе низких давлений заселенности уровней активной молекулы могут отличаться от равновесных сколь угодно сильно. В последние годы термин «неравновесная реакция», или «неравновесные условия протекания реакции», употребляется и в более специальном значении: имеются в виду состояния внутримолекулярной подсистемы реагирующих молекул или среды, при которых по тем или иным причинам неравновесно заселены нижние уровни. Некоторые частные случаи таких неравновесных условий протекания реакций мономолекулярного распада рассматриваются в этой главе. Вопросам неравновесной кинетики более широкого класса химических реакций посвящена монография Полака [53a].

§ 31. Константа скорости мономолекулярного распада при неравновесном распределении энергии в среде или по внутренним степеням свободы реагирующей молекулы

Для решения многих задач химической кинетики и газодинамики нужно знать скорости химических реакций в неравновесных средах. Константа скорости реакции зависит от конкретного квазистационарного состояния среды и так же, как сама неравновесная среда, в общем случае не описывается одной определенной температурой. Относительно простой, но представляющей практический интерес является такая неравновесная среда, две или

несколько подгрупп степеней свободы которой характеризуются разными температурами. Примером может служить газ тяжелых частиц и электронов с двумя температурами распределения Максвелла. Если длина свободного пробега молекулы в газе больше линейных размеров сосуда, то двухтемпературная среда может быть образована двумя участками поверхности сосуда, имеющими разные температуры.

Реагирующие молекулы в результате столкновений с частицами среды и между собой и действия внешних источников энергии также могут иметь различные температуры отдельных видов внутримолекулярных движений. Например, при возбуждении нижних колебательных уровней молекулы ИК-излучением лазера с последующим перераспределением поглощенной энергии при столкновениях путем почти резонансного обмена колебательными квантами температура всех или некоторых колебательных степеней свободы может быть больше температуры среды (см. § 33). В процессе мономолекулярного распада в ударной волне также осуществляются состояния, приблизительно характеризующиеся колебательной температурой, не равной температуре T поступательного движения (см. § 32, 34).

Далее рассматривается константа скорости мономолекулярного распада k в указанных случаях неизотермичности среды или внутримолекулярного движения [36, 38]. Температуры T_i подгрупп степеней свободы считаются заданными. Их определение в каждом конкретном случае представляет самостоятельную задачу, для решения которой нужно знать зависимость k от T_i и интенсивность источников, поддерживающих систему в неравновесном квазистационарном состоянии.

Поскольку кинетика мономолекулярных реакций в равновесной среде без внешних источников энергии качественно и во многих случаях количественно хорошо описывается статистической теорией, те из положений теории, которые не противоречат новой постановке задачи, целесообразно использовать и для ее решения. В частности, это относится к выражению для плотности состояний $\Omega(\epsilon)$, к положению о быстром перемешивании изоэнергетических состояний активной молекулы и к вытекающей из этого положения зависимости константы скорости спонтанного распада активной молекулы от энергии [см. (22.8)].

Мономолекулярный распад в двухтемпературной среде

Пусть активация реагирующих молекул происходит в результате столкновений с двумя подгруппами частиц среды, имеющими соответственно температуры T_1 и T_2 . Так же, как и в обычной статистической теории, рассмотрим два качественно различных механизма активации — сильные столкновения и многоступенчатое возбуждение (диффузионное приближение с конечным шагом диффузии). Из дальнейшего будет видно, что в отличие от равновесной среды, где оба механизма активации при не слишком высоких температурах ведут к почти одинаковым аналитическим вы-

ражениям константы скорости мономолекулярного распада (см. § 25, 26), в двухтемпературной среде константа скорости очень сильно зависит от характера активации.

При сильных столкновениях в двухтемпературной среде квазистационарные заселенности состояний молекулы x_i определяются аналогично (24.3) уравнением

$$\nu_1 \bar{x}_i(T_1) + \nu_2 \bar{x}_i(T_2) - (\nu_c + k_i) x_i = 0, \quad (31.1)$$

где ν_1 и ν_2 — числа сильных столкновений молекулы в единицу времени с частицами подгруппы 1 и 2 соответственно; $\bar{x}_i(T_l)$ — равновесная заселенность i -го квантового состояния при температуре T_l ; $\nu_c = \nu_1 + \nu_2$. Константа скорости мономолекулярного распада, согласно (19.1) и (31.1), выражается в виде

$$k = \nu_c \sum_i \left[\frac{\alpha_1 \bar{x}_i(T_1) + \alpha_2 \bar{x}_i(T_2)}{\nu_c + k_i} \right] k_i = \alpha_1 k(T_1) + \alpha_2 k(T_2), \quad (31.2)$$

$k(T_l)$ — константа скорости мономолекулярного распада в однотемпературной среде с числом сильных столкновений $\nu_c = \nu_1 + \nu_2$; $\alpha_l = \nu_l/\nu_c$.

В пределе больших и малых давлений из (31.2) следует

$$\begin{aligned} k_\infty &= \alpha_1 k_\infty(T_1) + \alpha_2 k_\infty(T_2), \\ k_0 &= \alpha_1 k_0(T_1) + \alpha_2 k_0(T_2). \end{aligned} \quad (31.3)$$

Положения переходных областей от низких к высоким давлениям для $k(T_1)$ и $k(T_2)$ различны. Поэтому суммарная переходная область в двухтемпературной среде может быть весьма протяженной.

Обратимся теперь к лестничной модели с заданным шагом $\pm \Delta \epsilon$, характеризующим возможное изменение колебательной и вращательной энергии молекулы при одном столкновении. Ограничимся при этом вычислением константы скорости только в пределе низких давлений. Стационарный поток по уровням энергии неактивной молекулы ($\epsilon < D$) не зависит от ϵ и выражается в виде суммы двух потоков, обусловленных столкновениями с частицами, имеющими соответственно температуру T_1 и T_2 . Для каждого из таких потоков в отдельности справедлива формула (4.2). Сложение потоков с учетом принципа детального равновесия (4.3) дает

$$\begin{aligned} J &= \nu \Delta N(\epsilon) \{ [\alpha_1 P_1(\epsilon) e^{-\Delta \epsilon/kT_1} + \alpha_2 P_2(\epsilon) e^{-\Delta \epsilon/kT_2}] x(\epsilon) - \\ &\quad - [\alpha_1 P_1(\epsilon) + \alpha_2 P_2(\epsilon)] x(\epsilon + \Delta \epsilon) \}, \end{aligned} \quad (31.4)$$

где $x(\epsilon)$ — заселенность единичного квантового состояния с энергией ϵ ; $\Delta N(\epsilon)$ — число состояний в интервале энергий от ϵ до $\epsilon + \Delta \epsilon$; $P_1(\epsilon)$ и $P_2(\epsilon)$ — усредненные по тепловому движению вероятности переходов $\epsilon + \Delta \epsilon \rightarrow \epsilon$ при столкновении молекулы с частицами подгруппы 1 или 2 (вероятности $P_1(\epsilon)$ и $P_2(\epsilon)$ зависят соответственно от температур T_1 и T_2). При нормировке $\sum x_i = 1$ искомая константа скорости равна потоку (31.4).

Введем вместо $x(\varepsilon)$ новую переменную

$$X(\varepsilon) = x(\varepsilon)/\Lambda(\varepsilon),$$

$$\Lambda(\varepsilon) = \prod_i \left[\frac{\alpha_1 P_1(\varepsilon_i) e^{-\Delta\varepsilon_i/kT} + \alpha_2 P_2(\varepsilon_i) e^{-\Delta\varepsilon_i/kT}}{\alpha_1 P_1(\varepsilon_i) + \alpha_2 P_2(\varepsilon_i)} \right] \quad (31.5)$$

(произведение берется по ступеням с энергией $\varepsilon_0 = 0$, $\varepsilon_1 = \Delta\varepsilon_0$, $\varepsilon_2 = \Delta\varepsilon_0 + \Delta\varepsilon_1$, . . . до точки, ближайшей к ε). В этом представлении вместо (31.4) имеем

$$k = J = \nu \Delta N(\varepsilon) \Lambda(\varepsilon + \Delta\varepsilon) [\alpha_1 P_1(\varepsilon) + \alpha_2 P_2(\varepsilon)] \times \\ \times [X(\varepsilon + \Delta\varepsilon) - X(\varepsilon)]$$

или, после суммирования разностей $X(\varepsilon + \Delta\varepsilon) - X(\varepsilon)$ по всем ступеням «лестницы»,

$$k = \frac{X(0) - X(D)}{R},$$

$$R \equiv \frac{1}{\nu} \sum_i \frac{\Lambda^{-1}(\varepsilon_i + \Delta\varepsilon)}{\Delta N(\varepsilon_i) [\alpha_1 P_1(\varepsilon_i) + \alpha_2 P_2(\varepsilon_i)]}.$$

Сумма в выражении для R берется по тем же точкам, что и произведение (31.5), но до точки, ближайшей к $D - \Delta\varepsilon$.

В пределе низких давлений заселенности состояний активной молекулы исчезающе малы и, следовательно,

$$X(D) = 0, \quad k_0 = X(0)/R = x(0)/R. \quad (31.6)$$

Если $T_1 = T_2$, то $\Lambda(\varepsilon) = \exp(-\varepsilon/kT_1)$ и (31.6) принимает вид, аналогичный лестничному приближению (25.6) для случая однотемпературной среды. При этом, как отмечалось в § 25, константа скорости в лестничном приближении с переходами $\Delta\varepsilon \simeq kT$ при каждом столкновении ($P_l(\varepsilon) \simeq 1$) совпадает с точностью до малой поправки с результатом для k_0 , полученным на основе модели сильных столкновений. Однако при $T_1 \neq T_2$ различие лестничного приближения (31.6) и приближения сильных столкновений (31.3) может быть очень большим. Например, при $T_2 \gg T_1$, $P_l(\varepsilon) \simeq 1$ и $\Delta\varepsilon = kT_2$ формулы (31.3) и (31.6) соответственно дают

$$k_0 = \alpha_2 k_0(T_2),$$

$$k_0 = \alpha^{D/kT_2} k_0(T_2).$$

Столь резкое различие следствий, вытекающих из двух рассмотренных типов моделей, может быть использовано для экспериментальной проверки роли переходов с большой и малой передачей энергии в кинетике активации. Объектом исследования может быть, например, разреженный газ, реагирующий в объеме, но активирующийся столкновениями с поверхностью сосуда, большая часть которой представляет собой две плоские параллельные стенки, имеющие сильно различные температуры.

Мономолекулярный распад при неравновесном распределении энергии по внутренним степеням свободы молекулы

В соответствии с общей постановкой задачи, сформулированной в начале параграфа, вычислим константу скорости мономолекулярного распада, полагая, что при внутренней энергии молекулы ϵ , не превышающей некоторого значения ϵ^* , одна подгруппа внутренних степеней свободы характеризуется температурой T_1 , а вторая подгруппа, состоящая из остальных внутренних степеней свободы, — температурой T_2 . Среда, взаимодействие с которой обеспечивает колебательную (VT) релаксацию молекул, имеет температуру T , отличную в общем случае от T_1 и T_2 . Для определенности примем $T_2 > T_1$.

Ограничение двухтемпературного описания молекулярных состояний областью энергий $\epsilon \leq \epsilon^*$ связано со следующим. Механизмом, поддерживающим распределение Больцмана в каждой подгруппе, может быть резонансный или почти резонансный обмен колебательными квантами (VV) при столкновении молекул. Для этого необходимо, чтобы обмен колебательными квантами был достаточно быстрым по сравнению с процессами, ведущими к выравниванию температур. В многоатомном газе наряду с VT -релаксацией к таким процессам относится внутримолекулярный межмодовый обмен энергией.

Вследствие ангармонизма внутримолекулярного движения скорость резонансного обмена падает, а скорость VT -релаксации и внутримолекулярного перераспределения энергии быстро растет с увеличением ϵ . Значение энергии, при которой характерные времена VV -переходов и наиболее быстрого из двух указанных конкурирующих процессов равны, можно приближенно считать границей $\epsilon = \epsilon^*$, ниже которой имеет смысл двухтемпературное описание распределения внутримолекулярной энергии.

Характерные времена VT - и VV -процессов обратно пропорциональны давлению. Скорость же внутримолекулярного межмодового взаимодействия имеет составляющую, связанную с ангармонизмом, которая от давления не зависит. Поэтому по крайней мере при низких давлениях величина ϵ^* определяется конкуренцией VV -переходов и внутримолекулярного перераспределения энергии. Интенсивность последнего столь резко возрастает с увеличением ϵ , что положение границы можно приближенно считать неизменной в широком диапазоне температур и давлений. Вычисление ϵ^* даже при известном потенциале внутримолекулярного взаимодействия в каждом конкретном случае сопряжено с очень трудоемкими расчетами. В настоящее время имеются лишь косвенные данные и оценки, согласно которым ϵ^* близка к энергии, отвечающей заселению каждой моды 4—5 квантами [50, 65].

В гармоническом приближении ($\epsilon^* \rightarrow \infty$) для высоких давлений константа скорости мономолекулярного распада при больцмановском распределении энергии каждой колебательной моды s с температурой T_s определена в [31] и следующим образом выра-

жается через T_s и коэффициенты α_s разложения координаты реакции по нормальным координатам:

$$k(T_1, T_2, \dots) = \frac{\omega^*}{2\pi} \exp \left(\frac{-D \sum_s \alpha_s^2}{k \sum_s \alpha_s^2 T_s} \right),$$

ω^* определено формулой Слетера [52]:

$$\omega^* = \left(\sum_s \alpha_s^2 \omega_s^2 / \sum_s \alpha_s^2 \right)^{1/2}.$$

Эта формула применима при выполнении довольно жестких условий: а) интенсивность VV -обмена должна быть большой по сравнению с VT -релаксацией и внутримолекулярным перераспределением энергии даже для активной молекулы; б) интенсивность источников, выводящих систему из равновесия, должна быть настолько большой, чтобы даже при высоких давлениях, отвечающих при термическом распаде пределу k_∞ , скорость VT -релаксации оставалась недостаточной для термодинамического равновесия. Эти условия могут быть удовлетворены при низкой температуре поступательного движения, от которой зависит время колебательной релаксации. В дальнейших выкладках значение ϵ^* не конкретизируется и так же, как температуры T_1 и T_2 , играет роль параметра задачи.

Заселенности квантовых состояний x_i при $\epsilon_i > \epsilon^*$ зависят от скорости VT -переходов, пропорциональной газокинетическому числу ν , и от констант скоростей спонтанного распада k_i . Эти заселенности и суммарная константа скорости мономолекулярного распада $k(T, T_1, T_2)$ могут быть определены таким же способом, как и в обычной «равновесной»¹ статистической теории. Различие в расчетах заключается лишь в том, что движение вверх по уровням энергии молекулы нужно теперь рассматривать начиная не от $\epsilon = 0$, а от $\epsilon = \epsilon^*$.

В «равновесной» теории константа скорости мономолекулярного распада представляется согласно (19.1) и (24.5) в виде

$$k = \nu_c \sum_i \frac{k_i x_i}{\nu_c + k_i}. \quad (31.7)$$

Выражение (31.7) строго следует из модели сильных столкновений, но, как отмечалось в § 25, при $(f-1)/\delta \ll 1$ оно получается и в рамках более реалистических моделей активации многоатомной молекулы с передачей энергии порядка kT при каждом столкновении. В задаче, рассматриваемой в данном разделе, выражение (31.7) остается справедливым, если величине x_i придать смысл заселенности не при полном термодинамическом равновесии, а при равновесии относительно среднего значения заселенности

¹ Равновесной в том смысле, что температура внутримолекулярного движения там, где ее в процессе необратимой реакции вообще можно ввести, не отличается от температуры среды.

x^* одного квантового состояния с энергией ε^* . Поскольку активация состояний при $\varepsilon > \varepsilon^*$ по условию задачи определяется взаимодействием со средой, имеющей температуру T , указанное относительное равновесие означает

$$x_i = x^* \exp [(\varepsilon^* - \varepsilon_i)/kT], \quad \varepsilon_i > \varepsilon^*. \quad (31.8)$$

Поскольку при полном равновесии

$$\bar{x}_i = \bar{x}^* \exp [(\varepsilon^* - \varepsilon_i)/kT], \quad \bar{x}^* \equiv \exp (-\varepsilon^*/kT)/z, \quad (31.9)$$

из (31.7) и (31.8) находим

$$k(T, T_1, T_2) = k(T) x^*/\bar{x}^*. \quad (31.10)$$

Здесь $k(T)$ — константа скорости мономолекулярного распада при $T_2 = T_1 = T$. Эта константа может быть определена либо экспериментально, либо на основе статистической теории, изложенной в главах IV—VI. Таким образом, для определения $k(T, T_1, T_2)$ достаточно вычислить x^* .

По определению среднего

$$x^* = \frac{1}{\Omega(\varepsilon^*)} \sum_{\varepsilon_i = 0}^{\varepsilon^*} \bar{x}_1(\varepsilon_1) \bar{x}_2(\varepsilon^* - \varepsilon_1) \Omega_1(\varepsilon_1) \Omega_2(\varepsilon^* - \varepsilon_1) \Delta\varepsilon_1, \quad (31.11)$$

$$\bar{x}_l(y) = \frac{\exp(-y/kT_l)}{z_l(T_l)}, \quad \Omega_l(\varepsilon_l) \equiv \frac{g_l(\varepsilon_l)}{\Delta\varepsilon_l}, \quad (31.12)$$

$\Omega_l(\varepsilon_l)$ и $z_l(T_l)$ — плотность состояний и статистическая сумма подгруппы l ; $l = 1, 2$; $g_l(\varepsilon_l)$ — статистический вес состояний подгруппы l с энергией ε_l ; $\Delta\varepsilon_l$ — расстояние между соседними уровнями энергии подгруппы l в точке ε_l ; $\Omega(\varepsilon^*)$ — плотность состояний для всех внутренних степеней свободы молекулы в точке ε^* . Для того чтобы статистические суммы определялись только одной температурой T_l , ограничимся случаем достаточно низких температур: $k(f_1 T_1 + f_2 T_2) < \varepsilon^*$ (f_l — сумма числа колебательных и половины числа вращательных степеней свободы подгруппы l). Плотность состояний $\Omega_l(\varepsilon_l)$ при $\varepsilon_l \lesssim 2f_l \hbar \bar{\omega}_l$ (где $\bar{\omega}_l$ — средняя геометрическая частота осцилляторов подгруппы l) определяется соответствующей суммой (21.7), а при $\varepsilon_l \gtrsim 2f_l \hbar \bar{\omega}_l$ — с удовлетворительной точностью формулой типа (20.16):

$$\Omega_l(\varepsilon_l) = \frac{1}{\Gamma(f_l)} \frac{\bar{z}_l(T)}{kT} \left(\frac{\varepsilon_l + \varepsilon_{0l}}{kT} \right)^{f_l - 1}, \quad (31.13)$$

ε_{0l} — суммарная энергия нулевых колебаний осцилляторов подгруппы; $\bar{z}_l(T)$ — классическое приближение статистической суммы $z_l(T)$.

Подставляя выражение (31.13) для $\Omega_2(\varepsilon^* - \varepsilon_1)$ в (31.11) и производя вычисления, получаем с погрешностью, не большей

20% (см. Приложение 4):

$$x^* = \frac{\Omega_2(\varepsilon^*)}{\Omega(\varepsilon^*)} \frac{z_1(T^+) - W_1(T^+)}{z_1(T_1) z_2(T_2)} \exp\left(-\frac{\varepsilon^*}{kT_2}\right), \quad (31.14)$$

$$kT^+ \equiv (\beta + \xi)^{-1}, \quad \beta \equiv (kT_1)^{-1} - (kT_2)^{-1}, \quad (31.15)$$

$$\xi = -\frac{1,13(f_2-1)}{\varepsilon_{\max}} \ln \left[1 - \frac{\varepsilon_{\max}}{\varepsilon^* + \varepsilon_{02}} \right], \quad (31.16)$$

$$\varepsilon_{\max} \equiv \max \left\{ \frac{\lambda}{2} - \left[\frac{\lambda^2}{4} + \varepsilon_{01}(\varepsilon^* + \varepsilon_{02}) + \frac{(f_2-1)\varepsilon_{01} - (f_1-1)(\varepsilon^* + \varepsilon_{02})}{\beta} \right]^{1/2}; 0 \right\}, \quad (31.17)$$

$$\lambda \equiv \frac{f_1 + f_2 - 2}{\beta} + \varepsilon^* + \varepsilon_{02} - \varepsilon_{01},$$

$$W_1(T^+) \equiv \tilde{z}_1(T^+) \frac{\Gamma\left(f_1; \frac{\varepsilon^* + \varepsilon_{01}}{kT^+}\right)}{\Gamma(f_1)} \exp\left(\frac{\varepsilon_{01}}{kT^+}\right), \quad (31.18)$$

$\Gamma(a, b)$ — неполная гамма-функция (см. § 24, формула (24.9) и сноска 2); $z_1(T^+)$ — статистическая сумма подгруппы 1 при температуре T^+ .

Из (31.10) и (31.14) следует

$$\frac{k(T, T_1, T_2)}{k(T)} = \frac{\Omega_2(\varepsilon^*)}{\Omega(\varepsilon^*)} \frac{z_1(T^+) - W_1(T^+)}{z_1(T_1)} \frac{z(T)}{z_2(T_2)} \times \\ \times \exp\left[\frac{\varepsilon^*}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_2}\right)\right], \quad (31.19)$$

или, с использованием (31.13) для $\Omega(\varepsilon^*)$ и $\Omega_2(\varepsilon^*)$ и сокращением множителей во вращательных статистических суммах (что возможно в приближении жесткого ротатора),

$$\frac{k(T, T_1, T_2)}{k(T)} = \frac{\Gamma(f_1 + f_2)}{\Gamma(f_2)} \frac{z_1^v(T^+) - W_1^v(T^+)}{z_1^v(T_1) z_2^v(T_2)} \frac{\tilde{z}_2^v(T_2)}{\tilde{z}_1^v(T)} \left(\frac{T^+}{T_1}\right)^{r_1} \left(\frac{T}{T_2}\right)^{r_2} \times \\ \times \left(\frac{kT}{\varepsilon^* + \varepsilon_0}\right)^{f_1} \left(\frac{\varepsilon^* + \varepsilon_{02}}{\varepsilon^* + \varepsilon_0}\right)^{f_2-1} \exp\left[\frac{\varepsilon^*}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_2}\right)\right], \quad (31.20)$$

$$\varepsilon_0 \equiv \varepsilon_{01} + \varepsilon_{02},$$

где r_l — половина числа вращательных степеней свободы подгруппы l ; $l=1, 2$. Замена z на z^v и W на W^v означает, что вместо колебательно-вращательных статистических сумм подставляются соответствующие колебательные статистические суммы. При этом в формуле (31.18) статистическая сумма $\tilde{z}_1(T^+)$ заменяется на $\tilde{z}_1^v(T^+)$.

Зависимость (31.19) константы скорости $k(T, T_1, T_2)$ от T_1 заключена только во множителе $[z_1(T^+) - W_1(T^+)] / z_1(T_1)$. Асимметрия результата относительно температур T_1, T_2 связана с исходным условием $T_2 > T_1$.

Выражения (31.14), (31.19) и (31.20) значительно упрощаются в случае больших или малых β .

1. При $\beta (\varepsilon^* + \varepsilon_{01}) > 2 (f_1 - 1)$ в формулах (31.14), (31.19) и (31.20) можно пренебречь $W_1(T^+)$ и $W_1^p(T^+)$. Кроме того, если

$$\beta > \frac{f_1 - 1}{\varepsilon_{01}} - \frac{f_2 - 1}{\varepsilon^* + \varepsilon_{02}}, \quad \text{то } \varepsilon_{\max} = 0 \text{ и}$$

$$\xi = 1,13 \frac{f_2 - 1}{\varepsilon^* + \varepsilon_{02}}.$$

2. При $\beta (\varepsilon^* + \varepsilon_{01}) \ll 1$ имеем $\exp(-\beta \varepsilon_1) \approx 1$ и вычисление суммы (31.11) приводит к очевидному результату

$$x^* = \frac{\exp(-\varepsilon^*/kT_2)}{z(T_2)}, \quad \frac{k(T, T_1, T_2)}{k(T)} = \frac{z(T)}{z(T_2)} \exp \left[\frac{\varepsilon^*}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_2} \right) \right]. \quad (31.21)$$

Этот же результат следует, конечно, и из (31.19) как частный случай $f_1 = 0$ (все внутренние степени свободы характеризуются температурой T_2), величины с индексом 1 в (31.19) и (31.20) при этом нужно опустить.

Можно показать, что при $T_2 > T_1 > T$ и достаточно больших ε^* , таких, что основной вклад в $z(T_2)$ вносит область энергий, меньших ε^* , отношение $k(T, T_1, T_2)/k(T)$ больше единицы. Это отношение при заданных температурах T_1 и T_2 не зависит от ν , т. е. оно имеет одно и то же значение в пределе больших и малых давлений и в переходной области. В неявном виде это отношение может зависеть от давления, если температуры T_1 и T_2 являются функциями ν . Например, в пределе $\nu \rightarrow \infty$ при любой конечной и постоянной интенсивности внешнего воздействия $T_2 \rightarrow T_1 \rightarrow T$.

Из сравнения полученных результатов с экспериментальными данными о скорости мономолекулярного распада в локально неизотермических условиях и о температурах T_1 , T_2 и T может быть определен параметр ε^* . Этот параметр является одной из характеристик динамики межмолекулярного и, в определенных условиях, внутримолекулярного движения.

§ 32. Мономолекулярный распад в ударной волне

Квазистационарная стадия реакции

Почти все вещество, реагирующее в эндотермической реакции в ударной волне, расходуется после установления поступательно-вращательного равновесия, характеризующегося единой температурой T . Энергия, необходимая для мономолекулярного распада однокомпонентного или несильно разбавленного инертной средой газа, черпается в основном из колебательной подсистемы как наиболее емкой и активной в реакции. Колебательная подсистема при этом охлаждается и получает энергию от поступательных и вращательных степеней свободы. Общая схема потоков энергии при мономолекулярном распаде в ударной волне аналогична рассмотренной для двухатомного газа (см. § 14). Однако имеется ряд значительных количественных отличий, которые

налагают отпечаток и на качественную картину процесса. В-первых, теплоемкость колебательных степеней свободы многоатомного газа значительно больше, чем двухатомного, и к моменту выхода реакции на квазистационарный режим (когда колебательная релаксация почти закончилась и колебательные температуры близки к T) большая часть энтальпии ² сосредоточена на колебательных, а не на поступательных и вращательных степенях свободы. Молярная энтальпия поступательных и вращательных степеней свободы H_{tr} равна $\frac{7}{2} RT$ для линейных и $4RT$ для нелинейных молекул, энтальпия колебательных степеней свободы равна колебательной энергии E_v :

$$E_v(T) = N_A \sum_{i=1}^n \frac{\hbar \omega_i}{\exp(\hbar \omega_i/kT) - 1} \approx nRT,$$

N_A — число Авогадро; n — число колебательных степеней свободы молекулы. Отношение H_{tr}/nRT составляет соответственно для двухатомных молекул $\frac{7}{2}$, для трехатомных нелинейных молекул $\frac{4}{3}$, для трехатомных линейных молекул $\frac{7}{8}$, для четырехатомных — $\frac{2}{3}$, для пятиатомных — $\frac{4}{9}$, для шестиатомных молекул $\frac{1}{3}$. При малом отношении H_{tr}/nRT затраты энтальпии на эндотермическую реакцию распада не могут компенсироваться потоком энтальпии от поступательных и вращательных степеней свободы к колебательным, а следовательно, не может быть и хорошо выраженной квазистационарной стадии для колебаний, в течение которой изменение колебательной энергии составляло бы малую часть от энергии, затрачиваемой на диссоциацию ³, как это имеет место при диссоциации двухатомного газа (см. § 14).

Колебательная подсистема расходует на один акт реакции энергию, примерно равную ϵ^* . Эта величина сравнима с энергией $D - \epsilon^*$, затрачиваемой на реакцию подсистемой поступательных и вращательных степеней свободы. Но, поскольку в многоатомном газе теплоемкость колебательной подсистемы значительно больше теплоемкости C_p поступательного движения и вращений, температура T в процессе необратимого распада многоатомных молекул может опускаться ниже T_v . В этом случае условие квазистационарности типа (13.3) выполняется не для колебательной, а для поступательно-вращательной подсистемы. Абсолютное значение разности $T_v - T$ качественно так же, как и при диссоциации двухатомных молекул, зависит от отношения характерных времен колебательной релаксации и химической реакции, но знак этой разности в квазистационарной стадии распада многоатомных

² В релаксационной зоне сильной ударной волны в газах энтальпия с хорошей степенью точности является сохраняющейся величиной (см. § 14).

³ Следует отличать квазистационарность в этом смысле от квазистационарности заселения внутримолекулярных состояний, без которой вообще нельзя было бы говорить о константе скорости химических реакций как о величине, не зависящей от времени явно.

молекул с большим числом колебательных степеней свободы ($H_{tr}/nRT \ll 1$) положителен.

Второе качественное отличие мономолекулярного распада от диссоциации двухатомных молекул в ударной волне связано с существованием предела высоких давлений для реакции в многоатомном газе. В этом пределе все внутренние степени свободы заселены равновесно, и в зоне химической релаксации в ударной волне температура и константа скорости распада любого многоатомного газа (в том числе и трехатомного) монотонно уменьшаются, асимптотически приближаясь к точке полного термодинамического равновесия. Разумеется, эти закономерности как при низких, так и при высоких давлениях не относятся к случаю сильного разбавления реагента инертной средой. В условиях сильного разбавления реакция в ударной волне постоянной интенсивности протекает при почти постоянной температуре и плотности. В таких условиях ударная волна с кинетической точки зрения является лишь средством получения постоянной высокой температуры и никакой другой специфики не вносит.

Имея в виду трехатомный газ, составляющий 20—50 % по объему в инертной среде, рассмотрим несколько подробнее квазистационарную стадию реакции. При описании внутримолекулярных состояний ограничимся простейшим, изотермическим приближением [30, 31, 35], т. е. будем полагать, что все колебательные степени свободы молекулы имеют общую температуру T_v , которая может быть отлична от температуры поступательного и вращательного движений. Такое приближение применительно к ударным волнам (где относительные разности температур малы) обосновано в случае кратных частот колебаний (резонанс Ферми), а также в случае близких частот $(|\omega_i - \omega_k|)/\omega_k \ll 1$. В общем же случае изотермическое приближение следует рассматривать лишь как модель для качественного учета влияния конечной скорости колебательной релаксации на кинетику высокотемпературного мономолекулярного распада в ударных волнах.

Если пренебречь вторичными реакциями (что допустимо при достаточно высоких температурах [39]), то в изотермическом приближении уравнение баланса колебательной энергии для квазистационарной стадии мономолекулярного распада в ударной волне при низких давлениях получается так же, как и в случае диссоциации двухатомного газа (см. § 14), и имеет вид [30]

$$k(T - T_v)/\tau \approx Dk_0(T, T_v),$$

где τ — время колебательной релаксации низкочастотной моды; $k_0(T, T_v)$ определено формулой (31.21) при $T_2 = T_v$.

Так же, как и в случае диссоциации двухатомного газа, отклонение T_v от T становится заметным при высоких температурах, нижняя граница которых аналогично (13.9) определяется условием

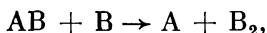
$$\tau k_0(T) x^2 \approx 1.$$

Граничная температура, соответствующая этому условию, тем выше, чем меньше τ . Поскольку для большинства многоатомных молекул τ очень мало (сравнимо со временем свободного пробега молекулы или больше его лишь на один порядок), на первый взгляд может показаться, что граница в случае мономолекулярного распада расположена очень высоко, за пределами температурной области, представляющей практический интерес в химической кинетике. Однако константы скорости распада многоатомных молекул при одинаковых значениях $x \equiv \varepsilon^*/kT$ во много раз больше констант скорости диссоциации двухатомных молекул. Это компенсирует влияние малой величины τ на положение указанной границы. В результате граница высокотемпературного эффекта и сам эффект оказываются практически интересными и в случае распада многоатомных молекул. Результаты расчета $k(T, T_v)$ для реакций



и сравнение их с экспериментальными данными см. в § 37.

При относительно малых интенсивностях ударной волны, таких, что kT за фронтом ударной волны не превышает десятой доли теплоты вторичной экзотермической бимолекулярной реакции типа



суммарная скорость уменьшения числа молекул AB может быть в несколько раз больше скорости мономолекулярного распада (в случае одной указанной вторичной реакции — вдвое больше). Кроме того, энергия, выделяющаяся во вторичной реакции, в однокомпонентном или слабо разбавленном инертной компонентой газе приводит к увеличению скорости мономолекулярного распада в результате повышения температуры или неравновесного увеличения запаса внутренней энергии реагирующего газа (см. § 34).

Период индукции для реакции мономолекулярного распада

Скорость мономолекулярного распада в момент прихода ударной волны в рассматриваемый элемент объема газа значительно меньше, чем в более поздней, квазистационарной стадии реакции. Реакция начинается как бы не сразу за скачком уплотнения, а с запаздыванием на некоторое время τ_{in} [59, 73]. Это явление аналогично рассмотренному в § 14 для диссоциации двухатомного газа и описывается аналогичными уравнениями (в изотермическом приближении — с единой температурой для всех колебательных степеней свободы). При этом τ_{in} выражается формулой (14.11), в которой теперь τ и ε^* имеют смысл времени релаксации суммарной колебательной энергии молекулы и границы эффективного межмодового «перемешивания» соответственно (см. § 31).

Согласно данным [73], отношение τ_{in}/τ для реакции $N_2O + M \rightarrow N_2 + O + M$ изменяется примерно от семи до четырех при увеличении начальной температуры за фронтом ударной волны от 2200 до 3500 К. Это удовлетворительно согласуется с вычислением по формуле (14.11). Интерпретацию данных о τ_{in} для N_2O в связи с оценкой среднего изменения энергии молекулы при каждом столкновении в процессе активации см. в [74].

§ 33. Мономолекулярный распад, стимулированный резонансным ИК-излучением лазера

Большой практический и научный интерес представляет изучение реакций мономолекулярного распада в условиях избирательного (селективного) внешнего воздействия на какие-либо степени свободы молекул. Скорость реакции в таких условиях зависит как от интенсивности источника, так и от характерного времени перераспределения энергии по различным степеням свободы. Экспериментальные данные о скорости реакции и заселенностях состояний и теоретический анализ этих данных в принципе представляют большие возможности получения новых сведений о меж- и внутримолекулярном взаимодействиях.

Одним из наиболее эффективных способов селективного воздействия на колебательные степени свободы является облучение газа ИК-светом лазера, настроенным в резонанс с какой-либо оптически активной колебательной модой многоатомной молекулы. Очень большая добротность лазеров (ширина линии $\Delta\omega \approx 10^{-2} \div 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ [17]) обеспечивает высокую избирательность воздействия: индуцируются в основном лишь те переходы в системе, которые попадают в резонанс с точностью до указанного узкого интервала $\Delta\omega$. Перераспределение поглощенной энергии приводит к различным качественным изменениям системы, в том числе и к мономолекулярному распаду.

Если условие резонанса выполняется, например, для перехода 0—1 одной определенной моды с невозбужденными другими нормальными колебаниями, то уже для перехода 1—2 (или для перехода 0—1 той же моды, но при другой суммарной колебательной энергии молекулы в начальном состоянии) расстройка резонанса вследствие ангармонизма колебаний весьма существенна. Если бы поглощение света происходило только за счет переходов 0—1 при невозбужденных остальных осцилляторах, то суммарный процесс поглощения осуществлялся бы путем нагревания двухуровневой подсистемы 0—1 с последующей передачей энергии от этой подсистемы в остальную, «более холодную» часть системы при столкновениях. Столкновения при этом явились бы необходимым звеном всего процесса перераспределения энергии.

Максимальный нагрев подсистемы 0—1 источником монохроматического света соответствует равенству заселенности уровней 0 и 1, т. е. бесконечной температуре двухуровневой подсистемы. (Монохроматический свет конечной интенсивности можно рас-

смаатривать как свет источника с бесконечной температурой.) Фактически вследствие ненулевой ширины контура лазерной линии эффективная температура излучения T_{rad} конечна, но она все же настолько велика ⁴, что

$$kT_{rad} \gg \hbar\omega_{01}. \quad (33.1)$$

При достижении некоторой максимальной температуры $T_{v, max}$, меньшей T_{rad} , но тоже достаточно большой по сравнению с $\hbar\omega_{01}/k$, подсистема 0—1 сама излучает столько же энергии, сколько и поглощает. Запас энергии подсистемы 0—1 при температуре $T_{v, max}$ относительно мал, не более $1/2 \hbar\omega_{01}$ на одну молекулу. Поэтому энергия, необходимая для разрыва химической связи, может быть поглощена двухуровневой подсистемой только при наличии какого-либо механизма перераспределения по другим степеням свободы.

Рассмотренный канал поглощения света, однако, не единствен. Для ряда других колебательно-вращательных уровней с невозбужденной или слабо возбужденной оптически активной модой эффективные сечения фотопоглощения значительно меньше резонансного сечения. Тем не менее они не являются пренебрежимо малыми. С другой стороны, в достаточно сильно возбужденной многоатомной молекуле плотность состояний настолько велика, что всевозможные небольшие уширения уровней превращают спектр в квазинепрерывный, и среди переходов с каждого верхнего уровня всегда имеются почти резонансные, легко индуцируемые излучением. Из перечисленных радиационных переходов складывается многоступенчатый процесс радиационного мономолекулярного распада, для которого не требуется перераспределения энергии путем столкновений.

Образование продуктов мономолекулярного распада за время, меньшее времени свободного пробега, при облучении разреженного газа мощным потоком ИК-излучения наблюдалось экспериментально (см. литературу, цитированную в § 15, и [6—8, 43, 69, 72]). Теоретическому исследованию этого интересного явления

⁴ Температура равновесного излучения, при которой в характерном для лазера узком интервале частот $\Delta\omega_{\text{л}}$ и углов $\Delta\theta$ излучается такая же энергия, как и при работе лазера, определяется уравнением

$$u_{\omega} c \Delta\omega_{\text{л}} \frac{2\pi \int_0^{\Delta\theta} \sin \theta d\theta}{4\pi} = J, \quad \int_0^{\Delta\theta} \sin \theta d\theta \approx \frac{(\Delta\theta)^2}{2},$$

где $u_{\omega} = \hbar\omega^3/\pi^2c^3 [\exp(\hbar\omega/kT_{rad}) - 1]$ — распределение Планка; c — скорость света; J — мощность излучения лазера, отнесенная к единице поверхности. Учитывая неравенство (33.1), имеем

$$u_{\omega} = \frac{\omega^2 k T_{rad}}{\pi^2 c^3}, \quad kT_{rad} = \frac{4\pi^2 c^2 J}{\omega^2 \Delta\omega_{\text{л}} (\Delta\theta)^2}. \quad (33.2)$$

Подстановка в (33.2) характерных для лазера значений $\Delta\omega_{\text{л}}/\omega = 10^{-5}$, $\Delta\theta = 10^{-5}$ [17, 46], при $J = 10^7$ г·сек⁻³ и $\omega \approx 10^{14}$ сек⁻¹ дает

$$kT_{rad}/\hbar\omega \approx 10^{15}.$$

посвящено много работ (см. [1—4, 8, 20, 43, 47, 55, 81, 82, 88, 91, 101, 103]).

Мономолекулярный распад, стимулированный ИК-излучением, в общем случае определяется сложной совокупностью последовательных и параллельных ударных и радиационных переходов.

Поскольку, однако, отношение интенсивностей ударных и радиационных переходов зависит от мощности излучения, существует широкий диапазон мощности, в котором ударные переходы являются определяющими почти для всех исходных молекулярных состояний, а из радиационных переходов достаточно учесть лишь несколько наиболее интенсивных, в простейшем варианте — один резонансный переход 0—1 (где k тому же вероятность ударной активации минимальна).

Далее рассматриваются качественные особенности мономолекулярного распада, стимулированного ИК-излучением при достаточно малой (в указанном смысле) интенсивности излучения. Кроме того, даются оценки границ различных режимов поглощения ИК-излучения как функций от мощности излучения и от других параметров.

В зависимости от мощности лазера в непрерывном режиме, от плотности и начальной температуры газа возможны качественно различные режимы реакции. При очень малой мощности релаксационные процессы в многоатомном газе, включая и химические превращения, «успевают» поддерживать систему в термодинамическом равновесии. Химический состав газа в таком режиме в любой момент времени полностью определяется двумя термодинамическими параметрами, например температурой и плотностью газа. В теплоизолированной системе при этом в процессе облучения температура газа монотонно растет. Изменения режима реакции при увеличении интенсивности излучения связаны с конечной скоростью релаксационных процессов. Уравнение, описывающее изменение температуры многоатомного термодинамически равновесного газа, поглощающего монохроматическое излучение извне, и условие химического равновесия получаются аналогично (15.4) и (15.5) и имеют вид

$$\frac{d \ln T}{dt} = J \bar{\sigma} \frac{N_{AB}}{C_p T}, \quad \bar{\sigma} \equiv \sum \sigma_{ki} (x_i - x_k), \quad (33.3)$$

$$\frac{\delta}{2} \frac{J \bar{\sigma} N_A}{E k N} \ll 1. \quad (33.4)$$

Условием колебательного равновесия газа, поглощающего излучение, является неравенство

$$\frac{J \bar{\sigma} N_{AB}}{E} \tau \ll 1. \quad (33.5)$$

В интервале интенсивностей излучения, в котором из двух неравенств (33.4) и (33.5) выполняется лишь второе, изменения

состояния газа происходят в следующем порядке. После начального нагрева газа до температуры, определяемой равенством

$$J\bar{\sigma} = Dk,$$

почти вся поглощаемая энергия расходуется на необратимую реакцию и температура газа изменяется незначительно. Эта квазистационарная стадия реакции продолжается, пока скорость необратимого распада значительно (по крайней мере в несколько раз) превышает скорость обратного процесса — рекомбинации. По мере накопления продуктов эти скорости становятся почти одинаковыми, и далее идет монотонный нагрев термодинамически равновесного газа. Чем ближе значение J к верхней границе рассматриваемого интервала интенсивностей, тем все более «весомой» становится квазистационарная стадия реакции — все бóльшая доля газа реагирует именно в ней.

В следующем интервале интенсивностей, в котором неравенство (33.5) уже не выполняется, но обмен колебательными квантами еще остается достаточно быстрым для поддержания равновесия в отдельных подгруппах осцилляторов, колебательные температуры некоторых из этих подгрупп отличаются от температуры поступательного и вращательного движений. Условие сохранения равновесия в подгруппах осцилляторов получается из (33.5) при замене τ на характерное время обмена колебательными квантами τ_{VV} .

Если условие типа (15.2) не выполняется и для обмена колебательными квантами, то скорость выхода на квазистационарный режим зависит от характерного времени τ_{VV} . Поэтому до выхода на квазистационарную стадию система не описывается температурой T_v . Однако если в самой квазистационарной стадии скорость реакции не лимитируется обменом колебательными квантами, то эта стадия, как и в предыдущем интервале интенсивностей, описывается с помощью температуры T_v . (Предполагается, что и в данном диапазоне интенсивностей излучения движение по верхним колебательным уровням молекулы происходит путем столкновений, а не путем непосредственного поглощения излучения.)

Значения T и T_v в квазистационарной стадии реакции определяются уравнениями баланса колебательной и поступательно-вращательной энергии. Формулировка таких уравнений для многоатомного газа представляет гораздо более сложную задачу, чем для двухатомного (см. § 15). Трудным моментом теории является, в частности, определение того, какова относительная роль излучения и VT -процессов в активации молекулы при $\epsilon > \epsilon^*$.

Для определения критического потока излучения, разграничивающего режимы радиационного и ударно-радиационного распада, оценим минимальное время радиационного распада t . Из теории колебаний известно, что амплитуда A колебаний гармонического осциллятора без трения возрастает под действием резонансной вынуждающей силы $F_0 \sin \omega t$ по закону

$$A = F_0 t / 2m\omega.$$

Отсюда энергия осциллятора

$$\varepsilon = F_0^2 t^2 / 8m. \quad (33.6)$$

Для дипольных молекул по порядку величины $F_0 = eE_0$, где e — заряд электрона; E_0 — амплитуда напряженности E электрического поля электромагнитной волны. Принимая во внимание соотношение между E_0 и средней плотностью потока энергии для плоской волны

$$J = \langle E^2 \rangle c / 4\pi = E_0^2 c / 8\pi, \quad (33.7)$$

из (33.6) и (33.7) при $F_0 = eE_0$ находим

$$\varepsilon = \pi e^2 J t^2 / cm. \quad (33.8)$$

Отсюда время (в сек.), за которое осциллятор приобретает энергию, достаточную для дассоциации,

$$t^* = \frac{1}{e} \sqrt{\frac{Dcm}{\pi J}} \simeq 10^{-7} \sqrt{\frac{\bar{m}}{\bar{W}}} \bar{D}, \quad \bar{W} \equiv \frac{J}{J_0}, \quad \bar{D} \equiv \frac{D}{D_0},$$

$\bar{m}$ — приведенный молекулярный вес осциллятора; $J_0 = 10^7$ г·сек⁻³; $D_0 = 100$ ккал/моль.

Квадратичная зависимость энергии осциллятора от времени (33.8) является следствием когерентности колебаний напряженности электромагнитного поля и осциллятора. Поэтому оно справедливо лишь для ограниченного отрезка времени $\tau_{\text{ког}}$, в течение которого не происходит значительного (порядка $\pi/2$) сдвига фазы колебаний осциллятора относительно волны. Полное исчезновение временной корреляции фаз волны происходит за время

$$t \sim 1/\Delta\omega_{\text{л}}. \quad (33.9)$$

Такое же соотношение справедливо и для временной корреляции фаз осциллятора, если в качестве $\Delta\omega$ подставить в (33.9) сумму уширений $\Delta\omega_i$, связанных со столкновениями $[(\Delta\omega)_1 = v/2]$, эффектом Доплера $[(\Delta\omega)_2 = \omega\bar{v}/c]$ и конечным временем жизни возбужденного состояния осциллятора, обусловленным излучением $[(\Delta\omega)_3]$. При $t^* > 2\pi/[\Delta\omega_{\text{л}} + \sum_i (\Delta\omega)_i]$ поглощение каждого

кванта является почти независимым событием, и процесс фотоактивации молекулы можно рассматривать как совокупность элементарных реакций $AB_n + \hbar\omega \rightleftharpoons AB_{n+p}$ (где n — номер колебательного уровня; $\hbar\omega_0$ — квант электромагнитного излучения) и описывать системой кинетических уравнений.

Уравнение для колебательной энергии гармонического осциллятора в поле монохроматических электромагнитных квантов можно вывести, представив электромагнитное поле лазерного излучения как систему с эквидистантными уровнями энергии: 0, $\hbar\omega$, $2\hbar\omega$, ... с заданным числом фотонов $N_{\text{ф}}$ в единице объема и с температурой $T_{\text{r.d.}}$. Изменение энергии ε осциллятора за счет одноквантового перехода с уровня n на уровни $n+1$ и $n-1$

определяется уравнением

$$\left(\frac{d\varepsilon}{dt}\right)_n = N_{\Phi} c \hbar \omega \sigma_{1,0} \left[(n+1) - n \exp\left(\frac{\hbar \omega}{k T_{rad}}\right) \right] x_n, \quad (33.10)$$

где $\sigma_{1,0}$ — эффективное сечение фотовозбуждения осциллятора, находящегося в основном колебательном состоянии. Замечая, что $N_{\Phi} c \hbar \omega = J$, и суммируя (33.10) по n с учетом соотношений $\sum x_n = 1$ и $\sum n x_n = \varepsilon / \hbar \omega$, находим

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = J \sigma_{1,0} \left\{ 1 - \left[\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k T_{rad}}\right) - 1 \right] \frac{\varepsilon}{\hbar \omega} \right\}. \quad (33.11)$$

Уравнение (33.11) аналогично известному уравнению колебательной релаксации гармонического осциллятора и сводится к виду

$$\begin{aligned} \frac{d\varepsilon}{dt} &= \frac{\varepsilon (T_{rad}) - \varepsilon}{\tau'}, \\ \varepsilon (T_{rad}) &\equiv \frac{\hbar \omega}{\exp(\hbar \omega / k T_{rad}) - 1}, \\ \tau' &\equiv \left\{ \frac{J \sigma_{1,0}}{\hbar \omega} [\exp(\hbar \omega / k T_{rad}) - 1] \right\}^{-1}. \end{aligned}$$

Как уже отмечалось, эффективная температура лазерного излучения $T_{rad} \gg \hbar \omega / k$. При таком неравенстве независимо от фактического значения T_{rad} из (33.11) для $\varepsilon / k T_{rad} \ll 1$ следует

$$d\varepsilon / dt = J \sigma_{1,0}. \quad (33.12)$$

Эффективные сечения фотопоглощения $\sigma_{n,n-1}$ зависят от распределения фотонов по частотам $dN_{\Phi}(\omega)/d\omega$ и от ряда молекулярных и термодинамических характеристик газа-поглотителя.

Согласно классической электродинамике мощность излучения электромагнитных волн частоты ω_0 колеблющимся диполем определяется формулой [41]

$$W = \frac{4}{3c^3} \omega_0^4 d_{\omega_0}^2, \quad (33.13)$$

где d_{ω_0} — компонента Фурье дипольного момента.

Квантовомеханическое выражение для W отличается от (33.13) лишь заменой d_{ω_0} на недиагональный матричный элемент дипольного момента

$$d_{\omega_0} \rightarrow d_{ki}, \quad \hbar \omega_0 \rightarrow \varepsilon_k - \varepsilon_i, \quad (33.14)$$

где i и k — начальное и конечное состояния излучающей системы (молекулы). Для гармонических колебаний двух зарядов $\pm q$ с приведенной массой m матричные элементы (33.14) отличны от нуля только для переходов на соседние колебательные уровни, причем [40]

$$a_{n,n-1}^2 = n \hbar q^2 / (2m \omega_0).$$

Отсюда, согласно (33.13),

$$W = \frac{2}{3} \frac{n \hbar q^2 \omega_0^3}{m c^3}. \quad (33.15)$$

Конечное время жизни состояний осциллятора, обусловленное спонтанным излучением, взаимодействием с частицами среды и с электромагнитным полем, приводит к уширению энергетических уровней излучающей молекулы и к распределению мощности излучения по частотам ω , определяемому формулами

$$\frac{dW}{d\omega} = \frac{2}{3} \frac{n\hbar q^2 \omega^3}{mc^3} b(\omega), \quad (33.16)$$

$$b(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma/2}{(\omega - \omega_0)^2 + (\Gamma/2)^2}, \quad \Gamma = \Gamma_c + \Gamma_p, \quad (33.17)$$

Γ_c и Γ_p — уширение спектральной линии, обусловленное соответственно столкновениями и взаимодействием с полем излучения. Еще одной причиной уширения спектральных линий (приводящей к отличию формулы для контура линии $b(\omega)$ от (33.17) при $\omega - \omega_0 \lesssim \omega_0 \bar{v}/c$) является эффект Доплера.

Мощность вынужденного излучения получается при умножении (33.15) и соответственно (33.16) на число заполнения $s(\omega)$ квазиклассической фазовой ячейки для квантов электромагнитного излучения.

Эффективное сечение $\sigma(\omega)$ поглощения осциллятором кванта излучения $\hbar\omega$ определяется равенством (принцип детального равновесия)

$$\frac{dW}{d\omega} s(\omega) = c\hbar\omega s(\omega) N(\omega) s(\omega), \quad (33.18)$$

$$N(\omega) \equiv \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3},$$

$N(\omega)$ — плотность числа состояний для электромагнитного излучения. Из (33.16) и (33.18) следует

$$\sigma_{n, n-1}(\omega) = \frac{2\pi^2}{3} \frac{nq^2}{mc} b(\omega) \simeq \left(3 \cdot 10^{-5} \frac{n\bar{q}^2}{\bar{m}} \frac{\text{см}^2}{\text{сек}} \right) b(\omega), \quad (33.19)$$

где q — заряд, измеренный в единицах заряда электрона.

Для оценки эффективного сечения поглощения электромагнитного кванта $\hbar\omega$ молекулой нужно в качестве $\omega - \omega_0$ подставить в (33.17) $1/\hbar \Omega_e(\epsilon)$, где $\Omega_e(\epsilon)$ — плотность колебательных уровней, образованных комбинированием состояний осцилляторов, вносящих заметный вклад в разложение диполя по нормальным координатам или в ангармоническое взаимодействие с диполем. Число f_e таких осцилляторов в многоатомной молекуле по порядку величины равно 10. При $f_e = 10$ и энергии молекулы $\epsilon \simeq 10 \hbar \bar{\omega}$ ($\bar{\omega}$ — средняя геометрическая частота рассматриваемых осцилляторов, имеющая тот же порядок величины, что и ω) из (20.16) находим $\Omega_e(\epsilon) \simeq (10^{-3} \div 10^{-4})/\hbar \bar{\omega}$ и, следовательно,

$$\omega - \omega_0 \simeq (10^{-3} \div 10^{-4}) \omega_0. \quad (33.20)$$

Немонохроматичность луча лазера ($\Delta\omega_{\text{л}}$) значительно меньше, чем разность частот (33.20). Поэтому при оценке эффективного сечения поглощения этот луч можно считать монохроматическим. Что касается ширины линии Γ , то при дефекте резонанса (33.20) она обусловлена в основном столкновениями:

$$\Gamma \simeq \Gamma_c = 2\nu \simeq 5 \cdot 10^8 \bar{\sigma}_0 \bar{v} (N/L_0) \text{ сек}^{-1}, \quad (33.21)$$

$$\bar{\sigma}_0 = \frac{\sigma}{10^{-15} \text{ см}^2}, \quad \bar{v} = \frac{\bar{v}}{10^4 \text{ см/сек}}, \quad L_0 = 2,69 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}.$$

Естественная ширина линии, равная $W/\hbar\omega_0$, для молекул, излучающих в ИК-диапазоне частот, ничтожно мала и может быть сравнима с Γ_c только в условиях глубокого вакуума. Уширение линии Γ_d , обусловленное эффектом Допплера, составляет $\omega_0\bar{v}/c \simeq \simeq 10^{-6}\omega_0$. Однако доплеровский контур линии в отличие от (33.17) экспоненциально зависит от $-\Gamma_d/(\omega - \omega_0)]^2$ и при дефекте резонанса (33.20) в не слишком разреженном газе контур линии определяется формулой (33.17).

Подставляя (33.17), (33.20) и (33.21) в (33.19), получаем

$$\sigma_{n, n-1} = (10^{-19} \div 10^{-17}) \frac{n\bar{q}^2\bar{\omega}_0\bar{v}}{\bar{m}\bar{\omega}_0^2} \frac{N}{L_0} \text{ см}^2, \quad (33.22)$$

$$\bar{\omega}_0 \equiv \frac{\omega_0}{10^{14} \text{ сек}^{-1}}.$$

Реальные сечения поглощения могут, конечно, отличаться от оценки (33.22) вследствие сложности внутримолекулярного движения (включая и зависимость дипольного момента от внутримолекулярных координат), детали которого невозможно учесть без данных о многоцентровом потенциале взаимодействия и вычислений на основе таких данных колебательно-вращательных волновых функций стационарных состояний молекулы. Тем не менее экспериментальные данные об эффективных сечениях поглощения ИК-излучения колебательно-возбужденными ($\varepsilon \simeq 10\hbar\bar{\omega}$) многоатомными молекулами находятся в удовлетворительном согласии с (33.22). Типичные значения эффективных сечений $\sigma_{n, n-1}$, измеренные при облучении колебательно-возбужденных многоатомных молекул ИК-светом лазера, по порядку величины составляют 10^{-19} см^2 [43, 47].

В результате столкновений энергия излучения, поглощенная молекулами, перераспределяется по различным степеням свободы, в том числе и по таким, которые не вносят непосредственного вклада в реакцию мономолекулярного распада. К их числу относятся поступательные, и отчасти вращательные, степени свободы молекулы как целого, а также все степени свободы газа-разбавителя. В этом отношении столкновения являются механизмом, замедляющим перекачку энергии излучения в энергию разрыва химических связей. Однако эффективные сечения поглощения фотонов в широком диапазоне плотностей газа, определяемом неравенствами

$$\frac{V\pi}{\Gamma_d\Omega_e(\varepsilon)} \exp[-\Gamma_d^2\Omega_e^2(\varepsilon)] < \Gamma_c\Omega_e(\varepsilon) < 1, \quad (33.23)$$

пропорциональны плотности. В этом диапазоне относительная роль радиационных и ударных процессов, оказывается не зависящей от плотности газа и определяется в основном плотностью потока излучения J .

Значение плотности потока $J = J^+$, отвечающее равенству скоростей радиационной активации и ударной дезактивации молекул, возбужденных до энергии $\varepsilon \gg \hbar\bar{\omega}$, определяется

соотношением

$$J^+ \sigma_{n, n-1} / \hbar \omega \approx \sigma_0 \bar{\nu} N. \quad (33.24)$$

[Эффективные сечения σ_0 ударной дезактивации сильно возбужденных молекул с уменьшением энергии на величину порядка $\hbar \omega$ или более составляют 0,1—1 от газокинетического сечения (см. § 24, 25).] Подстановка (33.22) в (33.24) дает

$$J^+ = (10^{14} - 10^{12}) \bar{\omega}_0^3 \bar{m} / n \bar{q}^2 \text{ г} \cdot \text{сек}^{-3}.$$

При слабой зависимости эффективных сечений фотопоглощения $\sigma_{n, n-1}$ от колебательной энергии многоатомной молекулы число J/J^+ характеризует качественную картину воздействия лазерного излучения на многоатомный газ. Существенное нарушение равновесного отношения заселенности верхних колебательных уровней к заселенности уровней с энергией $\epsilon \approx 3\hbar\omega_0$ происходит при $J/J^+ \gtrsim 1$ [ср. с критерием (33.5)].

Минимальное значение J , необходимое для существенно неравновесного режима ударно-радиационного распада молекул, по порядку величины равно $J^+ D / \hbar \omega_0$. Проиллюстрируем это на примере газа, в котором теплоемкость степеней свободы, не вносящих вклада в спонтанный распад молекул и практически не взаимодействующих с излучением, сравнительно велика. Для описания скорости изменения энергии ϵ молекулы в рассматриваемом случае следует к правой части уравнения (33.12) добавить слагаемое, соответствующее релаксации колебательной энергии при столкновениях, и вместо $\sigma_{1,0}$ (гармонический осциллятор) подставить в уравнение эффективное сечение σ_Φ фотовозбуждения для реальной многоатомной молекулы при $\epsilon > 3\hbar\omega_0$. В результате получим

$$\frac{d\epsilon}{dt} = J\sigma_\Phi + \frac{\epsilon(T) - \epsilon}{\tau}, \quad \epsilon \leq D. \quad (33.25)$$

В рассматриваемом случае большой теплоемкости «пассивных» степеней свободы температура изменяется относительно медленно и значительная часть времени действия импульса излучения (или все это время) приходится на стадию, в которой $\epsilon \gg \epsilon(T)$. При этом

$$\frac{d\epsilon}{dt} = J\sigma_\Phi - \frac{\epsilon}{\tau}, \quad \epsilon \leq D, \quad (33.26)$$

и максимальная энергия $\epsilon_{\max}$, достижимая в такой стадии, определяется формулой

$$\epsilon_{\max} = \frac{J}{J^+} \hbar \omega_0 \left[1 - \exp \left(-\frac{\tau_{rad}}{\tau} \right) \right]. \quad (33.27)$$

Приравнявая $\epsilon_{\max}$ энергии реакции D , находим

$$\frac{J_D}{J^+} = \frac{D}{\hbar \omega_0} \frac{1}{1 - \exp(-\tau_{rad}/\tau)}, \quad (33.28)$$

где J_D — минимальный поток излучения, необходимый для осуществления режима неравновесного ударно-радиационного распада. При $\tau_{rad} \gtrsim 3\tau$ в диапазоне плотностей, удовлетворяющих неравенствам (33.23), величина J_D почти не зависит от плотности (от газокинетического числа ν). При больших плотностях минимальный поток J_D возрастает примерно пропорционально ν .

Для осуществления радиационного (без столкновений) распада необходимо

$$J/J_D \gtrsim 1. \quad (33.29)$$

Для радиационного распада молекул с начальной энергией $\varepsilon \gtrsim 4\hbar\omega_0$ условие (33.29) не только необходимо, но и достаточно. Что касается молекул с меньшим начальным запасом энергии, то нужно еще, чтобы плотность потока излучения была достаточно большой и для преодоления «узкого места» в процессе фотоактивации — переходов по нижним колебательным уровням с энергией $\hbar\omega_0 < \varepsilon \lesssim 4\hbar\omega_0$ ⁵.

Эффективные сечения фотовозбуждения и время колебательной релаксации зависят от энергии молекулы. Поэтому соотношения (33.25)—(33.29) имеют оценочный характер. Формулы (33.25)—(33.27) относятся лишь к средней энергии и не содержат других сведений о распределении энергии по молекулярным уровням в процессе ударно-радиационного или радиационного мономолекулярного распада. Для более подробного изучения проблемы читатель может обратиться к работам, указанным выше в данном параграфе.

§ 34. Химическая активация

В широком значении этого понятия к химической следует отнести любую активацию химическими реакциями, идущими внутри рассматриваемой системы. В частности, процессы химического горения, детонации (если стационарный детонационный комплекс — ударная волна + зона горения — рассматривать как единую систему), теплового взрыва и т. п. связаны с химической активацией.

Характерное время химического превращения может быть во много раз сокращено путем уменьшения активационного барьера (катализ) или путем увеличения энергии активных в реакции степеней свободы.

Для эндотермических реакций, в том числе для мономолекулярного распада, активационный барьер остается значительным даже при самом хорошем катализаторе, и передача энергии поряд-

⁵ Явление радиационного колебательного возбуждения молекул с последующим мономолекулярным распадом или другим химическим превращением возбужденной молекулы лежит в основе нового метода разделения изотопов [5, 43, 48, 60, 61]. Возможности метода связаны с тем, что в радиационном режиме реакции эффективность начального этапа поглощения излучения сильно зависит от соотношения частот лазера и нормальных оптически активных колебаний, которые, в свою очередь, зависят от атомных масс.

ка D в активные степени свободы является необходимым звеном реакции. При химической активации источником этой энергии являются экзотермические реакции. Энергия, освобождающаяся в таких реакциях, может передаваться активным степеням свободы как в нетермализованном, так и в термализованном виде, т. е. после равномерного распределения по поступательным, вращательным и колебательным степеням свободы всей системы. Химическая активация во втором случае сводится к термической и константа скорости реакции определяется температурой вне зависимости от того, каким образом эта температура достигнута — в результате саморазогрева вещества или путем передачи извне.

Закономерности протекания процессов, связанных с термической активацией, — стационарных, затухающих или переходящих во взрыв — хорошо известны. Менее изученной, но не менее интересной является активация в неравновесных условиях. Закономерности термической и неравновесной химической активации качественно очень сходны, и не всегда просто сделать различие между ними в сложном физико-химическом процессе без специальных измерений распределения энергии. В частности, при неравновесной химической активации тоже существует положительная обратная связь между скоростью мономолекулярного распада и скоростью энерговыделения во вторичных экзотермических реакциях, что в определенных условиях приводит к сильному ускорению реакции или к критическим явлениям самовоспламенения и взрыва [12, 21, 24, 57].

Рассмотрим некоторые возможные случаи положительной обратной связи при неравновесной химической активации. Прежде всего следует отметить, что при неравномерном распределении энергии поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы системы в целом или реагирующих молекул скорость мономолекулярного распада отнюдь не всегда больше, чем при равномерном распределении той же энергии. Отношение констант скорости реакции при неравномерном и равномерном распределении энергии может быть как больше, так и меньше единицы в зависимости от того, в какие степени свободы реагирующей молекулы преимущественно передается энергия возбужденных продуктов вторичных реакций, от концентрации инертного разбавителя и от положения границы ϵ^* , разделяющей фазовое пространство на области неэргодического и квазиэргодического внутримолекулярных движений. Наиболее ярко выраженного ускорения мономолекулярного распада за счет неравномерного распределения энергии, освобождающейся при экзотермической реакции, следует ожидать при выполнении условий:

а) р-р вторичной реакции образуется атом или молекула B^* с энергией, превышающей теплоту реакции мономолекулярного распада;

б) скорость передачи возбуждения многоатомной молекуле $A + B^* \rightarrow A^* + B$ сравнима или больше скорости диссипации энергии при упругих и неупругих столкновениях с частицами среды. Условие б) может быть удовлетворено, если относительная

концентрация реагирующих многоатомных молекул велика ($\sim 1-0,1$). На возможность такой энергетической обратной связи указывал Н. Н. Семенов еще в начале 30-х годов.

Качественную зависимость константы скорости мономолекулярного распада от распределения энергии по внутренним степеням свободы реагирующей молекулы и от концентрации инертной среды проще всего проследить на примере двухтемпературного распределения молекулярной энергии, для которого константа скорости определена формулой (31.21) при $T_1 = T_2$.

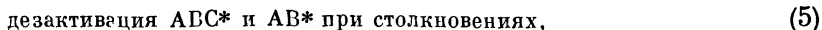
Температуры T_v и T двух равновесных подсистем при фиксированной суммарной энергии ε связаны соотношением

$$dT_v/dT = -C^{rt}/C^v,$$

где C^{rt} и C^v — теплоемкости подсистем. В однокомпонентном газе $C^v > C^{rt}$, и, следовательно, увеличение T_v в изоэнергетическом процессе может сопровождаться значительным уменьшением T .

Поскольку константа скорости $k(T, T_v)$ зависит экспоненциально и от T_v , и от T , ее приращение может иметь любой знак в зависимости от отношения ε^*/D : чем меньше ε^*/D , тем меньше, в алгебраическом смысле, приращение константы скорости. Если же реагирующий газ сильно разбавлен инертной средой, то $C^v \ll C^{rt}$, и при увеличении T_v температура T меняется незначительно. В результате константа скорости $k(T, T_v)$ увеличивается. Однако в сильно разбавленных смесях возбужденные частицы B^* в основном дезактивируются разбавителем и эффективность положительной обратной связи мала, а следовательно, мала и разность $T_v - T$. Из сказанного следует, что максимум константы скорости $k(T, T_v)$ при $T_v > T$ и $\varepsilon = \text{const}$ достигается не для предельных значений относительной концентрации α инертного разбавителя ($\alpha = 1$ или $\alpha = 0$), а при каком-то промежуточном значении α , отвечающем умеренному разбавлению реагирующего газа.

Примерами реакций мономолекулярного распада, сопровождающихся вторичными экзотермическими реакциями с энергетической обратной связью по схеме



являются реакции распада HN_3 , N_2O , NO_2 и $BrCN$ [21] в ударных волнах. Общим для всех этих реакций является то, что среди частот нормальных колебаний молекулы ABC имеется почти резонансная по отношению к колебательной частоте молекулы AB . Вследствие такого резонанса энергетическая обратная связь [реакция (4)] может быть весьма эффективной. При этом ускорение реакции возможно, как уже отмечалось, в умеренно разбавленных

смесях и в ограниченном снизу и сверху интервале интенсивностей ударных волн. Ограничение снизу обусловлено экспоненциально малой скоростью реакции (1) при низких температурах и вытекающим из этого равенством температур T_v и T . Ограничение сверху связано с ускорением колебательной релаксации при возрастании температуры T [обмен энергией (4) при достаточно высоких температурах уже не является быстрым по сравнению с процессами (5) тушения возбуждений AB^* и с реакцией (1)].

Роль богатых энергией частиц, рождаемых в экзотермической реакции и активирующих затем многоатомную молекулу, могут играть и невозбужденные атомы или двухатомные молекулы с относительно малым молекулярным весом, если теплота экзотермической реакции переходит в основном в кинетическую (поступательную и вращательную) энергию этих частиц (горячие частицы). Поскольку кинетическая энергия легко диссипирует при упругих столкновениях с любыми частицами, необходимым условием эффективности рассматриваемого механизма активации является малая степень разбавления реагирующего газа инертной средой [нужно, чтобы частота неупругих столкновений горячих частиц с многоатомной молекулой была одного порядка или больше газокинетического числа столкновений, деленного на $(m_1 + m_2)^2 / 2m_1m_2$, где m_1 и m_2 — массы сталкивающихся частиц]⁶.

Наконец, если многоатомная молекула (или радикал R) сама является непосредственным продуктом экзотермической реакции, то она может оказаться способной к распаду без дополнительной активации. Оставляя в стороне тривиальный случай экзотермической реакции рекомбинации, обратной мономолекулярному распаду, простейшую бимолекулярную схему такой реакции можно представить в виде



Если эта реакция идет через образование промежуточного статистического комплекса, то средняя доля теплоты реакции Q , выделяющаяся на колебательных и вращательных степенях свободы молекулы AR^* , составляет

$$\epsilon_{AR^*} \simeq Q \frac{f_{AR}}{f_{AR} + f_B + 2}, \quad (34.1)$$

где f_{AR} и f_B — сумма числа колебательных и половины числа вращательных степеней свободы молекул AR и B .

Условие активации $\epsilon_{AR^*} > D$ (где D — энергия активации для распада AR), согласно (34.1), выполняется «тем легче», чем больше Q/D и f_{AR}/f_B . Активация по схеме (6) экспериментально доказана, например, для реакции фторирования дифторметана [10, 109]:



⁶ Связь второго предела воспламенения смесей H_2 , F_2 , O_2 и HF с наличием в них горячих атомов H — продуктов реакции $F + H_2 \rightarrow HF + H$, ускоряющих реакцию $H + F_2 \rightarrow HF + F$, — теоретически исследована в [402].

Теплота реакции (7), включая энергию возбуждения CHF_3^* , и энергия активации для мономолекулярного распада



составляют соответственно 89 и 69 ккал/моль. В приближении (34.1) $\epsilon_{\text{AR}}^* \approx 89 \cdot 10,5/12,5 \approx 75$ ккал/моль.

Избыточная энергия при ее равномерном распределении по внутренним степеням свободы активной пятиатомной молекулы не достаточна для того, чтобы в условиях опытов (давление порядка 0,1 атм) произошел спонтанный распад CHF_3^* раньше дезактивации при столкновениях⁷. Тем не менее уже при сравнительно небольшой флуктуации энергии ($\Delta\epsilon_{\text{AR}}^*/\epsilon_{\text{AR}}^* = 0,11$) за счет соответствующего уменьшения энергии относительного движения продуктов реакции (7) соотношение времен спонтанного распада и дезактивации меняется на обратное. Можно показать, что суммарная вероятность такой и больших флуктуаций $\Delta\epsilon_{\text{AR}}^*$ по порядку величины составляет 0,1, и, следовательно, при статистическом распределении энергии заметная доля всех активных молекул распадается за время 10^{-7} сек. Однако специальными опытами [109] с вариацией газа-разбавителя (азот) в широком диапазоне давлений (до 70 атм) показано, что характерное время спонтанного распада фтороформа CHF_3 , образованного в реакции (7), гораздо меньше и составляет около 10^{-11} сек. Такое время слишком мало для статистического распада, даже если вся энергия экзотермической реакции сосредоточена на внутренних степенях свободы фтороформа. Означает ли это, что молекула CHF_3 является одним из исключений в отношении применимости статистической теории к мономолекулярному распаду? К нетривиальным исключениям следует отнести случаи аномально медленного перераспределения внутримолекулярной энергии. Здесь же налицо аномально быстрый, а не медленный распад, что, по-видимому, связано с особым характером активации, а не с какими-то исключительными свойствами молекулы фтороформа.

Химическая активация типа (7), когда она происходит не путем образования статистического комплекса, замечательна тем, что энергия активной молекулы в начальный момент времени распределена очень неравномерно. В частности, в реакциях типа (7) возбуждена в основном только одна связь C—F. Ясно, что при сильно неравномерном распределении энергии в момент активации отклонение скорости распада от предсказаний статистической теории может быть очень большим. Результат зависит от того, какой вклад в координату реакции вносят степени свободы, которые преимущественно активируются. Представим себе, например, что в процессе активации энергия ϵ , достаточная для реакции, выделяется непосредственно на координате реакции. В этом случае

⁷ В классическом приближении, согласно (22.9), $k(\epsilon) = (\omega/2\pi)(1 - D/\epsilon)^{9,5}$. Время свободного пробега $1/\nu$ при давлении порядка 0,1 атм и при $t \approx 0^\circ\text{C}$ составляет $\sim 2 \cdot 10^{-7}$ сек. Полагая $\omega = 10^{14}$ сек⁻¹ и $D = 69$ ккал/моль, находим $k(\epsilon)/\nu = 1$, если $\epsilon - D \approx 14$ ккал/моль.

характерное время распада по порядку величины составляет $\hbar/(\epsilon - D)$, что при $\epsilon - D \cong \hbar\omega$ значительно меньше времени перераспределения энергии по другим степеням свободы и примерно в $(1 - D/\epsilon)^{f-1}$ раз меньше, чем для статистического распада.

Время жизни активной молекулы может быть значительно меньше времени внутримолекулярного перераспределения энергии и в случае, когда активируются преимущественно вращательные степени свободы молекулы, которые в определенных условиях (см. § 29) тоже могут быть координатой реакции. (Мы оставляем в стороне вопрос о том, как на опыте можно осуществить избирательную активацию вращательных степеней свободы.) В противоположном случае — при избирательной активации степеней свободы, не вносящих достаточного вклада в координату реакции (так же как и при более или менее равномерной активации всех степеней свободы), — перераспределение внутримолекулярной энергии произойдет до распада в соответствии с предпосылкой статистической теории.

Малое время жизни молекулы CHF_3^* , активированной в реакции (7), свидетельствует, по-видимому, о том, что сильное возбуждение связи $\text{C}-\text{F}$ является одновременно и возбуждением координаты реакции (8), а в радикале CF_2 остаются те же атомы фтора, которые были в исходном радикале CHF_2 . В этой связи представляли бы интерес опыты с использованием меченых атомов фтора.

Глава IX

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО РАСПАДА. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ О РАСПАДЕ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ И СРАВНЕНИЕ С ТЕОРИЕЙ

§ 35. Мономолекулярный распад при активации на стенке [34]

Мономолекулярный распад в объеме при активации молекул только на стенках сосуда реализуется при выполнении двух условий: 1) газ разрежен настолько, что длина свободного пробега не зависит от плотности и определяется лишь размерами сосуда; 2) при сравнимых теплотах реакции распада на стенке и в объеме отношение числа неадсорбированных молекул N к числу адсорбированных молекул N_a намного больше единицы. В случае физической адсорбции, обусловленной силами типа сил Ван-дер-Ваальса, второе условие обычно выполняется. Действительно, в равновесии по порядку величины

$$\frac{N}{N_a} = \frac{V}{Sd} \exp\left(-\frac{\epsilon_a}{kT}\right),$$

где V и S — объем и поверхность сосуда соответственно; d — толщина мономолекулярного адсорбционного слоя; ϵ_a — энергия адсорбции. Обычно отношение V/Sd — очень большое число (порядка 10^9 — 10^{10}). Отношение же ϵ_a/kT в случае физической адсорбции, как правило, не превышает 10 даже при столь низких температурах, как комнатная.

При активации на стенке, как и в случае газофазной активации, для вычисления константы скорости мономолекулярного распада нужно знать константы скорости спонтанного распада состояний активной молекулы k_i и константы k_{il} скорости переходов из состояния l в состояние i для всех l и i . При заданных значениях k_i и k_{il} задача сводится к нахождению квазистационарной функции распределения по состояниям активной молекулы x_i (см. § 19) и к вычислению суммы (19.1).

Отличие рассматриваемой реакции мономолекулярного распада от такой же реакции, но идущей без участия стенки, заключено в ином механизме активации, а следовательно, и в ином выражении x_i . Кроме того, в случае активации на стенке функция распределения непостоянна в пространстве. Например, активных молекул вблизи стенки больше, чем в центре сосуда. Поэтому константа скорости распада k также оказывается зависящей от пространственных координат.

Основной практический интерес, однако, представляет суммарная скорость химического превращения во всем сосуде. Для вычисления такой скорости достаточно знать функцию распределения, усредненную по объему сосуда. Усреднение этой функции (заселенностей x_i) должно быть проведено таким образом, чтобы при подстановке результата усреднения в (19.1) получалась правильная средняя константа скорости, характеризующая скорость химического превращения во всем объеме сосуда, отнесенную к одной молекуле.

Относительная концентрация активных молекул в термических условиях обычно мала. Это позволяет полагать плотность газа всюду в объеме сосуда одинаковой. Что касается констант скорости спонтанного распада k_i , то они вообще не зависят от того, где произошла активация — на стенке или в объеме сосуда. Поэтому в рассматриваемых условиях они остаются такими же, как и в случае реакции без активации на стенке.

Далее на основе модели активации типа сильных столкновений и статистической теории для констант скорости спонтанного распада вычисляется средняя функция распределения и термическая константа скорости мономолекулярного распада.

Модель активации и средняя функция распределения

«Узкое место» в кинетике газофазной активации молекулы при не слишком высоких температурах $kT \lesssim D/3f$ расположено в интервале энергий порядка kT вблизи границы активационного барьера (см. § 25). Вследствие большой плотности колебательных состояний сильно возбужденной молекулы переходы в окрестно-

сти «узкого места» с изменением энергии колебаний на величину порядка kT характеризуются эффективными сечениями, составляющими 0,1—1 от газокинетического. Поэтому при $kT < D/3f$ известные варианты теории газофазного мономолекулярного распада, в которых эффективные сечения дезактивации полагаются большими, удовлетворительно согласуются с экспериментом (см. § 24, 25 и 37). Эффективные сечения активации и дезактивации в упомянутых вариантах теории либо полагаются не зависящими от начального состояния (модель сильных столкновений), либо эта зависимость вычисляется на основе модели статистического комплекса молекула + частица среды, образуемого при столкновении.

Согласно экспериментальным данным (см. обзор [15]), вероятность дезактивации слабо возбужденных двухатомных молекул на твердых поверхностях (кварц, борная кислота) при температурах ~ 1000 К составляет 10^{-1} — 10^{-3} , что значительно превышает соответствующие вероятности дезактивации газофазными столкновениями.

В работе [28] рассмотрен механизм релаксации колебательной энергии при столкновениях двухатомных молекул с металлическими поверхностями, обусловленный взаимодействием молекулы с электронами зоны проводимости. Расчеты, выполненные в [28], показали, что вероятность дезактивации низших колебательных уровней весьма велика ($\sim 10^{-2}$ — 10^{-1}) и слабо зависит от конкретного вида молекулы и металла. Можно полагать, что многоатомные молекулы обмениваются энергией с поверхностями не менее интенсивно, чем с атомами благородных газов или с простейшими молекулами химически инертной газофазной среды. Согласно оценкам [67], сделанным на основании опытных данных о мономолекулярном распаде $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ при активации на стенке кварцевого сосуда, средняя величина получаемой энергии при одном столкновении с горячей стенкой ($T \simeq 1000$ К) составляет 4,5 kT .

Эти данные и теоретические оценки служат основанием для применения модели типа сильных столкновений в качестве первого приближения к описанию дезактивации и активации многоатомной молекулы при столкновениях с поверхностью твердого тела.

Отметим, что обе указанные модели (сильные столкновения и активация с образованием промежуточного комплекса) в применении к столкновениям со стенкой тождественны, так как каждая из них в этом случае приводит при одном столкновении к равновесному заселению энергетических уровней молекулы. Молекула, покидающая стенку в результате распада статистического комплекса молекула + стенка, имеет равновесное распределение колебательной, вращательной и поступательной энергий при температуре стенки, т. е. в процессе столкновения с образованием статистического комплекса происходит полная аккомодация молекулы. Это общее следствие из указанных приближений используется далее в качестве исходного положения при вычислении

функции распределения и константы скорости реакции. Вопрос о точности приближения полной аккомодации обсуждается в заключительной части данного раздела.

В газовой фазе распределение неактивных молекул после их столкновения со стенкой сосуда остается равновесным, но активные молекулы распределены неравновесно вследствие спонтанного распада. Найдем среднюю функцию распределения молекул f_i , считая константы скоростей спонтанного распада k_i известными. Относительная заселенность x_i каждого i -го состояния в момент времени t , отсчитанного от момента столкновения, определяется выражением

$$x_i = \bar{x}_i \exp(-k_i t), \quad \bar{x}_i = \exp(-\Theta_i)/z, \quad (35.1)$$

где z — колебательная и вращательная статистическая сумма молекулы. Для числа молекул ΔN_i , распавшихся во всем сосуда из состояния i за время одного пробега τ_l по траектории l , имеем

$$\Delta N_i = N \bar{x}_i [1 - \exp(-k_i \tau_l)]. \quad (35.2)$$

Если просуммировать (35.2) по многим пробегам одной частицы при постоянном N , разделить результат на суммарное время движения частицы $t = \sum \tau_l$ и затем перейти к пределу $t \rightarrow \infty$ и к вероятностям dP вылета частицы с заданного элемента поверхности в заданном элементе телесного угла, то найдем среднюю скорость распада из состояния i :

$$\begin{aligned} \frac{dN_i}{N dt} &= -\bar{x}_i \lim_{p \rightarrow \infty} \left[\sum_{l=1}^p (1 - e^{-k_i \tau_l}) / \sum_{l=1}^p \tau_l \right] = \\ &= -\nu \bar{x}_i \int_0^\infty (1 - e^{-k_i \tau}) \frac{dP}{d\tau} d\tau, \end{aligned} \quad (35.3)$$

где

$$\nu \equiv 1 / \int_0^\infty \tau \frac{dP}{d\tau} d\tau, \quad (35.4)$$

ν — среднее число столкновений одной молекулы со стенкой в единицу времени¹. Если комплекс молекула + стенка образуется не при каждом столкновении, то в (35.3) и в дальнейших выкладках следует умножить ν на относительную долю сильных столкновений.

При изотропном распределении направлений вылета молекул с поверхности число ν можно найти и не прибегая к интегрированию (35.4). Действительно, в этом случае все направления неактивных, т. е. практически всех, молекул в любой точке внутри сосуда равновероятны. Плотность числа всех частиц также не за-

¹ Переход к вероятности в (35.3) сделан путем усреднения движения по времени для одной частицы. Этот же результат можно, конечно, получить и соответствующим усреднением по ансамблю частиц в данный момент времени.

висит от координаты. Как известно, при таких условиях число столкновений ν_1 всех молекул с единицей поверхности определяется соотношением

$$\nu_1 = N\bar{v}/4V.$$

Умножая ν_1 на площадь всей поверхности S сосуда и относя результат к одной частице, находим

$$\nu = S\bar{v}/4V. \quad (35.5)$$

Этот результат справедлив для сосуда любой формы.

Искомая функция f_i , по определению, удовлетворяет соотношению

$$\frac{dN_i}{dt} = -Nf_i k_i. \quad (35.6)$$

Сравнивая (35.3) с (35.6), находим

$$f_i = \frac{\nu}{k_i} \bar{x}_i \int_0^{\infty} (1 - e^{-k_i \tau}) \frac{dP}{d\tau} d\tau. \quad (35.7)$$

Вычисление (35.7) для газа, заключенного между двумя бесконечными параллельными плоскостями или в сферический сосуд, приводит соответственно к следующим результатам [34]:

$$f_i = \bar{x}_i \left[\lambda (1 - e^{-1/2\lambda}) + \frac{1}{2} e^{-1/2\lambda} + \frac{1}{4\lambda} \text{Ei} \left(-\frac{1}{2\lambda} \right) \right], \quad (35.8)$$

$$f_i = \lambda \bar{x}_i \left(1 - \frac{8}{9} \lambda^2 + \frac{4}{3} \lambda e^{-3/2\lambda} + \frac{8}{9} \lambda^2 e^{-3/2\lambda} \right), \quad (35.9)$$

$\lambda \equiv \nu/k_i$, — $\text{Ei}(-x)$ — интегральная показательная функция [63]. Интересно сравнить (35.8) и (35.9) с функцией распределения

$$f_i = \nu \bar{x}_i / (\nu + k_i), \quad (35.10)$$

к которой приводит рассматриваемая модель активации при газофазном мономолекулярном распаде. В случае сильных столкновений в газовой фазе результат (35.10) является точным. В рамках теории активации с образованием промежуточного комплекса функция (35.10) представляет собой первое приближение решения интегрального уравнения и несколько отличается от точной [тем больше, чем больше энергия состояния (см. § 25)].

Сильное столкновение как в газовой фазе, так и на поверхности приводит к одинаковому равновесному распределению энергии молекулы при $t = 0$, т. е. непосредственно после столкновения. Поэтому различие функций (35.8)—(35.10) связано лишь с разным распределением длин пробегов. В однородном газе вероятность столкновения частицы не зависит от времени и направления движения, а при столкновениях молекул только со стенками длина пробега однозначно определяется местом и направлением вылета молекулы со стенки.

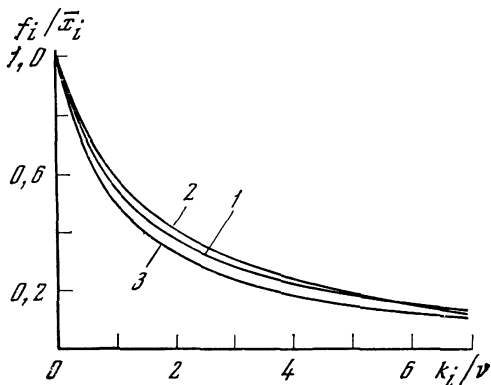
Несмотря на различие аналитических выражений, функции (35.8) и (35.9) отличаются от (35.10) весьма мало (рис. 15), причем все три формулы дают одинаковые предельные результаты:

$$\begin{aligned} f_i &= \bar{x}_i, & v/k_i &\rightarrow \infty, \\ f_i &= \bar{x}_i v/k_i, & v/k_i &\rightarrow 0. \end{aligned}$$

Относительная величина разности функций (35.9) и (35.10) максимальна при значениях k_i/v , заключенных в интервале $1 \div 2,5$,

Рис. 15. Зависимость функции распределения для любого состояния активной молекулы от отношения константы скорости спонтанного распада к среднему числу столкновений молекулы со стенкой в единицу времени

1 — газ между бесконечными параллельными плоскостями [формула (35.8)]; 2 — газ в сферическом сосуде [формула (35.9)]; 3 — модель сильных столкновений [формула (35.10)]



и составляет около 25%. Примерно столь же мало и различие между (35.8) и (35.10).

В случае цилиндрического сосуда определение f_i связано с более сложными расчетами [34]. Однако уже из сравнения численных значений (35.8)—(35.10) можно заключить, что функция f_i для газа, находящегося в сосуде цилиндрической формы, тоже количественно близка к (35.10).

Константа скорости мономолекулярного распада

Из сравнения функций распределения (35.8)—(35.10) следует, что различие констант скоростей мономолекулярного распада (19.1), вычисленных с каждой из этих функций, максимально в области перехода от первого ко второму порядку реакции, но оно всегда мало. В относительных единицах это различие меньше максимальной разности функций распределения, составляющей около 25%. Такое различие вряд ли можно считать сколь-нибудь существенным на фоне тех допущений, которые по необходимости делаются в любой теории мономолекулярного распада. Таким образом, константа скорости мономолекулярного распада при активации на стенке с полной аккомодацией практически не отличается от константы скорости газозафазного мономолекулярного распада, вычисленной в приближении сильных столкновений.

Соответствующие формулы приведены в § 24 и 25. Все величины, входящие в эти формулы, не меняют своего значения при переходе от газозафазной к поверхностной активации. Исключение

составляет лишь число ν , которое для случая активации на поверхности вычисляется по формуле (35.4) с возможным введением поправочного множителя, равного относительной доле сильных столкновений.

Полученные предварительные данные о распаде молекул HNO_3 и N_2F_4 при активации на поверхности (кварц [13, 14]) удовлетворительно согласуются с расчетами на основе модели сильных столкновений, если принять, что сильным является примерно одно столкновение из десяти. Эти же данные формально можно трактовать и в рамках модели «слабых» (диффузионных) столкновений. В качественном отношении здесь остаются пока нерешенными те же вопросы, что и для газофазной активации. В связи с их обсуждением в § 17 отмечалось (см. также § 37), что данных только о константе скорости мономолекулярного распада недостаточно для выяснения деталей механизма активации и нужны еще данные о функции распределения молекул по энергиям. При активации на поверхности имеется, однако, принципиальная возможность определения механизма активации и только по данным о константе скорости реакции. Для этого нужно наблюдать реакцию в сосуде с сильно неизотермическими стенками. Такой сосуд может быть образован, например, двумя коаксиальными цилиндрами — горячим внутренним и холодным наружным.

В § 31 показано, что сильные и слабые активационные столкновения в указанных неизотермических условиях приводят к резко различным скоростям реакций.

§ 36. Реакция с изменением спина

Любая реакция мономолекулярного распада с образованием одних и тех же продуктов может идти по нескольким каналам, отвечающим основному и электронно-возбужденному состояниям продуктов. Различие в теплотах реакции по таким каналам, как правило, велико (порядка 20—40 ккал/моль). Поэтому в термических условиях обычно представляет интерес лишь канал с наименьшей теплотой реакции, ведущий к образованию продуктов в основном электронном состоянии. Чаще всего такой канал соответствует одинаковому полному спину исходной молекулы и продуктов. Тем не менее имеется, как известно, класс реакций мономолекулярного распада, для которых основное электронное состояние исходной молекулы и продуктов характеризуется разными спинами. Примером таких реакций может служить распад линейных молекул в $^1\Sigma$ -состоянии на линейную молекулу в $^1\Sigma$ -состоянии и на радикал $^3\text{O}_p$:



В стационарных состояниях многоатомных молекул полный спин или его проекция на какое-либо направление в системе молекулярных координат не является сохраняющейся величиной.

Поэтому спонтанный распад активной молекулы с изменением спина всегда возможен. Такая реакция, однако, запрещена в нулевом приближении по слабому взаимодействию спина с орбитальным движением электронов и вращением молекулы. В этом случае скорость спонтанного распада может оказаться меньше предсказываемой статистической теорией, не учитывающей динамику взаимодействия спина с другими видами внутримолекулярного движения.

Изменение спина со сколь-нибудь заметной вероятностью (обозначим эту вероятность через P) происходит лишь в малой части фазового объема, в окрестности «линии» пересечения потенциальных поверхностей (термов). Как правило, эта вероятность много меньше единицы. Иными словами, при пересечении этой «линии» фазовой траекторией дальнейшее движение с наибольшей вероятностью происходит на потенциальной поверхности с тем же спином. Отметим, что сохранение спина может соответствовать и переходу с одной потенциальной поверхности на другую. В таком случае при прохождении фазовой траектории через «линию» пересечения потенциальных поверхностей мала вероятность остаться на той же самой поверхности.

Для расчета P пока еще нет достаточных данных о многомерных потенциальных поверхностях. Оценки (см. [51, 52]) на основе одномерной модели показывают, что типичные значения P составляют 0,1—0,01. Такие значения P согласуются также с экспериментальными данными о константах скорости реакций (1) и (2) при высоких давлениях [26, 93, 94]².

Рассмотрим, какие изменения следует внести в статистическую теорию мономолекулярного распада, не учитывающую «спиновых запретов», для описания реакций с изменением полного электронного спина. С кинетической точки зрения спонтанное (т. е. происходящее без столкновения с частицей среды) изменение спина можно рассматривать как реакцию, а весь процесс мономолекулярного распада — как совокупность реакций возбуждения, дезактивации, изменения спина и спонтанного распада.

Обозначим энергию, при которой координата реакции проходит через «линию» пересечения термов, в виде ϵ_s . Одномерная схема расположения термов в случае $\epsilon_s < D$ и соответствующая схема реакции мономолекулярного распада изображены на рис. 16 и 17.

Важным обстоятельством, упрощающим вычисление суммарной скорости реакции, является то, что при всех энергиях, мень-

² Возможны и значения P порядка 10^{-6} . Такими вероятностями характеризуются безызлучательные переходы между низшими электронными состояниями молекул типа бензола с л-электронами [52, 83]. В расчетах столь малые значения P получаются, если волновые функции пересекающихся термов в хорошем приближении представляются суммами произведений одних и тех же атомных орбиталей. Однако в условиях, типичных для термического мономолекулярного распада (сравнительно высокие температуры, сильное взаимодействие с окружающей средой при высоких давлениях), следует ожидать резкого увеличения вероятности P , если при низких температурах эта вероятность много меньше 0,01.

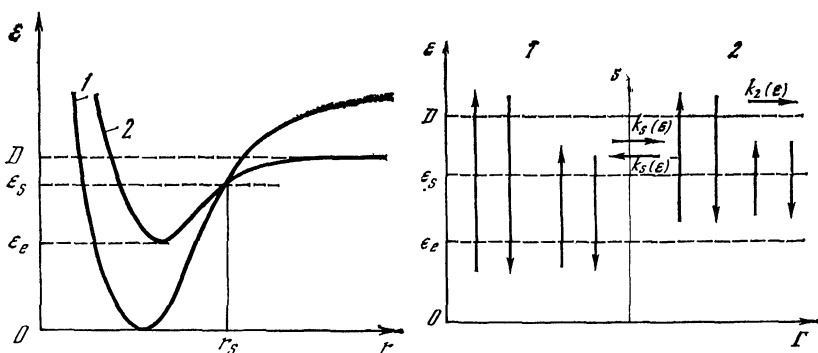


Рис. 16. Одномерная схема расположения термов в случае $\varepsilon_s < D$

1 и 2 — термы, соответствующие полным спинам s_1 и s_2

Рис. 17. Схема реакции мономолекулярного распада с изменением полного спина

Линия s разделяет фазовое пространство Γ молекулы на состояния с полными спинами s_1 (подсистема 1) и s_2 (подсистема 2). Вертикальными стрелками изображены активационные и дезактивационные переходы в подсистемах 1 и 2. Горизонтальным стрелкам $k_s(\varepsilon)$ и $k_{\bar{s}}(\varepsilon)$ — соответствует реакция спонтанного изменения спина. Стрелкой $k_2(\varepsilon)$ изображена реакция спонтанного распада состояний со спином s_2

ших энергии диссоциации D , в квазистационарной стадии реакции статистическое равновесие внутри каждой подсистемы 1 и 2 нарушено незначительно³. (Нарушение равновесия между этими подсистемами может быть сколь угодно сильным.) Это позволяет рассматривать подсистемы 1 и 2 как термические и совокупность процессов, изображенных на рис. 17 (кроме переходов молекулы, имеющей спин s_1 , в состояния с энергией $\varepsilon \geq D$ и дезактивации этих состояний), представить в виде двух последовательных реакций:



где AB_{s_1} и AB_{s_2} — молекулы, находящиеся в спиновых состояниях s_1 и s_2 соответственно.

В схему не включено изменение спина, индуцированное столкновениями. Такой процесс деформирует «линию» пересечения потенциальных поверхностей, делая ее тем самым несколько размытой. Индуцированный спиновый переход в многоатомной моле-

³ В области энергий $\varepsilon < D$ нет спонтанного распада. Поэтому квазистационарная функция распределения близка к равновесной всюду при $\varepsilon < D$, кроме узкой полоски порядка kT , примыкающей к уровню $\varepsilon = D$. Более широкий интервал неравновесности получается при очень высоких температурах (см. § 24, 25).

куле возможен при совпадении маловероятных событий: нахождения молекулы в момент столкновения в состоянии, близком к «линии» пересечения, и изменения спина. Если столкновение приводит к образованию слабо связанного промежуточного комплекса $AB-M$, обладающего энергией $\varepsilon > \varepsilon_s^+$, то вероятность первого из указанных событий равна единице. В этом случае реакция изменения спина в комплексе $AB-M$ аналогична реакции в исходной молекуле с возможным небольшим изменением энергии активации. Число таких комплексов и число возбужденных молекул AB ($\varepsilon > \varepsilon_s^+$) одинаковым образом зависят от концентрации частиц AB (и M). Поэтому учет изменений спина, индуцированных столкновениями, сводится к соответствующей поправке и числу молекул AB с энергией $\varepsilon > \varepsilon_s$. Эта поправка в разреженном газе при $kT > 0,1 \varepsilon_{AB-M}$ мала (ε_{AB-M} — энергия связи комплекса $AB-M$).

Константу скорости реакции изменения спина $k_s(\varepsilon)$ при фиксированной энергии ε можно представить как константу скорости прохождения «линии» пересечения потенциальных поверхностей, или соответствующей точки на координате реакции, умноженную на P . В полной аналогии с (22.8) имеем

$$k_s(\varepsilon) = \frac{W_1^+(\varepsilon_s^+)}{h\Omega_1(\varepsilon)} P(\varepsilon), \quad \varepsilon_s^+ = \varepsilon - \varepsilon_s, \quad (36.1)$$

где $\Omega_1(\varepsilon)$ — плотность состояний молекулы со спином s_1 ; $W_1^+(\varepsilon_s^+)$ — число состояний молекулы со спином s_1 , активированной по отношению к реакции изменения спина. Это число относится ко всем внутренним степеням свободы молекулы, исключая координату реакции, критическое значение которой для рассматриваемых активированных состояний определено «линией» пересечения термов.

Формула (36.1) получена в предположении, что вероятность P зависит только от ε . Интегральная термическая константа скорости k_1 необратимого (т. е. при $[AB_{s_2}] = 0$) изменения спина определяется выражением (19.4), в которое в качестве $k(\varepsilon)$ следует подставить $k_s(\varepsilon)$ [формула (36.1)].

Удельная константа скорости реакции (4) выражается в виде

$$k_2(\varepsilon) = \frac{W_2^+(\varepsilon^+)}{h\Omega_2(\varepsilon_2)}, \quad \varepsilon^+ = \varepsilon - D, \quad \varepsilon_2 = \varepsilon - \varepsilon_e, \quad (36.2)$$

$\Omega_2(\varepsilon_2)$ и ε_e — плотность состояний и минимальное значение энергии молекулы со спином s_2 ; $W_2^+(\varepsilon_2^+)$ — число состояний этой же, но активированной молекулы, относящееся ко всем внутренним степеням свободы, кроме координаты реакции. В данном случае в отличие от W_1^+ в (36.1) речь идет о числе состояний молекулы, активированной по отношению к реакции мономолекулярного распада (4). Константу скорости термического распада (4), получаемую при подстановке (36.2) в (19.4), обозначим через k_2 .

Термодинамическая равновесность заселения основного и слабо возбужденных состояний среды (в общем случае к среде относятся все степени свободы молекулы АВ и частицы М) позволяет использовать соотношение

$$k_1^- = k_1/K, \quad K \equiv (z_2/z_1) \exp(\Theta_e), \quad \Theta_e \equiv \varepsilon_e/kT,$$

где K — константа равновесия реакции (3); z_1 и z_2 — статистические суммы подсистем 1 и 2.

Суммарная константа скорости $k_{1,2}$ реакций (3) и (4) выражается через k_1 , k_2 и K в виде

$$k_{1,2} = \frac{k_1 k_2}{(z_1/z_2) k_1 \exp \Theta_e + k_2}. \quad (36.3)$$

Кроме последовательных реакций (3) и (4), нужно еще учесть вклад прямой активации исходной молекулы с последующими реакциями изменения спина и распада:



Если заселенности активных состояний x_2^* подсистемы 2 в квазистационарной стадии суммарной реакции много меньше равновесных ($\bar{x}_2^*$), то реакции (5)—(7) образуют независимый параллельный канал мономолекулярного распада. При этом константа скорости реакции определяется суммой

$$k = k_{1,2} + k_{\pi},$$

где через k_{π} обозначена константа скорости мономолекулярного распада по схеме (5)—(7). Эта константа определена формулой (19.4), в которую в качестве $k(\varepsilon)$ нужно в данном случае подставить удельную константу скорости последовательных реакций (6) и (7):

$$k(\varepsilon) = \frac{k_s(\varepsilon) k_2(\varepsilon)}{[\Omega_1(\varepsilon)/\Omega_2(\varepsilon)] k_s(\varepsilon) + k_2(\varepsilon)}.$$

Если же заселенности x_2^* , существующие в квазистационарной стадии процессов (3) и (4), близки к равновесным, то процессы (5) и (6) не приводят к увеличению суммарной константы скорости реакции, следовательно, эта константа определена формулой (36.3).

В переходной области от $x_2 \ll \bar{x}_2$ к $x_2 = \bar{x}_2$ суммарная константа скорости мономолекулярного распада определяется всей совокупностью взаимосвязанных процессов, изображенных на рис. 17, и зависит от многочисленных и малоизученных переходов. При произвольной заселенности активных состояний x_2^* эту константу можно приближенно выразить интерполяционной формулой

$$k = k_{1,2} + k_{\pi} (1 - x_2^*/\bar{x}_2^*), \quad (36.4)$$

где

$$\frac{x_2^*}{x_2} = \frac{N_2}{\bar{N}_2} \frac{(k_2)_0}{(k_2)_0 + (k_2)_\infty}, \quad \frac{N_2}{\bar{N}_2} = \frac{k_1^-}{k_1^- + k_2},$$

N_2 и $\bar{N}_2$ — текущая и равновесная концентрации молекул со спином s_2 ; $(k_2)_0$ и $(k_2)_\infty$ — константа k_2 в пределе низких и высоких давлений⁴ (в k_2 при этом подставляется текущее значение эффективного числа столкновений).

В пределе низких давлений (см. § 24, 25, 30)

$$k_1 = [k_1]_0 \simeq \frac{\nu A g_{r_1} \Omega_1 (\varepsilon_s) kT}{z_1} \exp(-\Theta_s), \quad (36.5)$$

$$k_2 = [k_2]_0 \simeq \frac{\nu A g_{r_2} \Omega_2 (D - \varepsilon_e) kT}{z_2} \exp(\Theta_e - \delta), \quad (36.6)$$

$$k_{\Pi} = (k_{\Pi})_0 \simeq \frac{\nu A g_{r_1} \Omega_1 (D) kT}{z_1} \exp(-\delta), \quad (36.7)$$

$$x_2^*/x_2 \ll 1, \quad \Theta_s \equiv \varepsilon_s/kT,$$

где A — коэффициент, зависящий от механизма активации (см. § 25); g_{r_i} — множитель, учитывающий активность вращений; $i = 1, 2$.

Отсюда и из (36.3) и (36.4) следует (при $g_{r_2} \approx g_{r_1}$)

$$k_0 = \frac{\nu A g_{r_2} \Omega_2 (D - \varepsilon_e) kT \exp(-\delta)}{z_1 \left[1 + \frac{\Omega_2 (D - \varepsilon_e)}{\Omega_1 (\varepsilon_s)} \exp(\Theta_s - \delta) \right]} + (k_{\Pi})_0. \quad (36.8)$$

Порядок величины энергий D и ε_e одинаков, поэтому справедливо неравенство

$$\Omega_1 (D) \gg \Omega_2 (D - \varepsilon_e). \quad (36.9)$$

В степенном приближении (20.16) с точностью до возможного различия колебательных частот и моментов инерции подсистем I и 2

$$\frac{\Omega_1 (D)}{\Omega_2 (D - \varepsilon_e)} = \left(\frac{D + \varepsilon_0}{D - \varepsilon_e + \varepsilon_0} \right)^{f-1}, \quad \frac{\Omega_2 (D - \varepsilon_e)}{\Omega_1 (\varepsilon_s)} = \left(\frac{D - \varepsilon_e + \varepsilon_0}{\varepsilon_s + \varepsilon_0} \right)^{f-1}.$$

Из (36.9) и (36.7) следует, что в пределе низких давлений основной вклад в суммарную константу скорости мономолекулярного распада (36.8) вносит слагаемое $(k_{\Pi})_0$. Отметим, что при достаточно низких температурах знаменатель в квадратной скобке (36.8) близок к единице и, следовательно,

$$k_0 = \frac{\nu A kT}{z_1} [g_{r_1} \Omega_1 (D) + g_{r_2} \Omega_2 (D - \varepsilon_1)] \exp(-\delta).$$

⁴ Переходные области давлений для констант k_1 , k_2 , и k_{Π} , вообще говоря, различны. Поэтому для суммарной константы скорости мономолекулярного распада переходная область может быть аномально широкой.

В пределе высоких давлений

$$x_2^* = \bar{x}_2^*,$$

$$k_1 = (k_1)_\infty = \frac{kT}{h} \frac{z_1^+}{z_1} P \exp(-\Theta_s), \quad (36.10)$$

$$k_2 = (k_2)_\infty = \frac{kT}{h} \frac{z_2^+}{z_2} \exp(\Theta_e - \delta), \quad (36.11)$$

где z_1^+ и z_2^+ — статистические суммы активированных комплексов для реакций изменения спина и распада соответственно. Формула (36.10) получена в предположении, что вероятность P имеет одно и то же значение для всех активированных состояний молекулы AB_{s1} . Подстановка выражений (36.10) и (36.11) в (36.3) и (36.4) дает

$$k_\infty = \frac{kT}{h} \frac{z_2^+}{z_1} \frac{P \exp(-\delta)}{P + (z_2^+/z_1^+) \exp(\Theta_s - \delta)}. \quad (36.12)$$

Если в активированном комплексе для распада нет дополнительных свободных вращений по сравнению с активированным комплексом для реакции изменения спина, то $z_2^+/z_1^+ \approx 1 \div 4$. В обратном случае это отношение может быть на 1–2 порядка больше.

При достаточно высоких температурах второе слагаемое в знаменателе (36.12) значительно больше, а при достаточно низких — значительно меньше P . Таким высоким и низким температурам соответствуют более простые выражения константы скорости:

$$k_\infty = \frac{kT}{h} \frac{z_1^+}{z_1} P \exp(-\Theta_s) \text{ — для высоких температур,}$$

$$k_\infty = \frac{kT}{h} \frac{z_2^+}{z_1} \exp(-\delta) \text{ — для низких температур.}$$

До сих пор предполагалось, что $\epsilon_s < D$. Рассмотрим теперь случай $\epsilon_s > D$. Соответствующим расположением термов характеризуется линейная молекула N_2O (см. рис. 14). При $\epsilon_s > D$ состояния молекулы AB , вероятнее всего, уже активированы с момента их образования⁵, и их время жизни относительно спонтанного распада меньше времени свободного пробега. В таком случае суммарная константа скорости всегда равна $k_1(T)$. Канал прямого возбуждения (5) совпадает в рассматриваемом случае с каналом (3), так что $k_1(T)$ и $k_n(T)$ являются тождественными характеристиками одного и того же процесса.

⁵ Исключение может составлять случай, когда реакция уже после изменения спина сопровождается сложной перестройкой внутримолекулярной структуры, связанной с преодолением потенциального барьера, высота которого значительно больше D .

Приведенный выше анализ показывает, что «спиновый запрет» может лимитировать скорость мономолекулярного распада с образованием продуктов в основном электронном состоянии только при достаточно высоких давлениях и температурах, если $\epsilon_s < D$. Если же $\epsilon_s > D$, то скорость реакции оказывается пониженной при всех температурах и давлениях уже потому, что роль энергии активации играет ϵ_s , а не D . Другой причиной понижения скорости реакции (для высоких давлений) при $\epsilon_s > D$ является неравенство $P \ll 1$.

Кроме рассмотренного канала имеются, конечно, и каналы распада с сохранением полного спина, но ведущие к образованию продуктов в электронно-возбужденных состояниях. В частности, полный спин сохраняется в реакциях, аналогичных (1) и (2), с образованием атомов кислорода $^1\text{O}_d$. (Соответствующие теплоты реакций больше, чем для (1) и (2), на 40 ккал/моль.)

Для канала реакции без изменения спина в пределах высоких и низких давлений константа скорости распада выражается в виде

$$k_\infty = \frac{kT}{h} \frac{z_1^{+}}{z_1} \exp(-\delta^*), \quad \delta^* \equiv \frac{D^*}{kT}, \quad (36.13)$$

$$k_0 = \frac{\nu A^* g_{r1}^* \Omega_1(D^*) kT}{z_1} \exp(-\delta^*), \quad (36.14)$$

где z_1^{+} , g_{r1}^+ и D^* — статистическая сумма активированного комплекса, вращательный фактор и теплота реакции для рассматриваемого канала; A^* — коэффициент, зависящий от механизма активации.

Если температура настолько велика, что удовлетворяется неравенство

$$\exp(\delta - \delta^*) > P,$$

то константа скорости реакции без изменения спина [формула (36.13)] больше, чем константа скорости образования продуктов в основном электронном состоянии [формула (36.12)].

В пределе низких давлений канал реакции с изменением спина является основным практически при всех температурах ($f kT < D$), [ср. формулы (36.8) и (36.14)].

Отметим, что в отличие от реакций, идущих по каналу с минимальной энергией активации, величина предэкспоненциального множителя при низких давлениях для константы скорости реакции с образованием электронно-возбужденных продуктов весьма чувствительна к механизму активации. Например, при диффузионном механизме активации с шагом порядка $kT \ll D^* - D$ активационные переходы в область энергий $\epsilon > D^*$ возможны только из состояний с энергией $\epsilon > D$. Но при низких давлениях заселенность таких состояний много меньше равновесной и, следовательно, коэффициент A^* , входящий в формулу (36.14), в случае диффузионного механизма активации много меньше, чем для

сильных столкновений. Поэтому экспериментальное исследование зависимости константы скорости мономолекулярного распада по каналам с разными энергиями активации от температуры и плотности может служить одним из способов определения механизма активации.

§ 37. Статистическая теория мономолекулярного распада и экспериментальные данные

Имеющиеся справочники содержат данные о скоростях мономолекулярного распада очень большого (порядка тысячи) числа соединений (см. [11, 26, 49, 66, 67]). Подавляющая часть этих данных относится к сложным молекулам, составленным из десяти и более атомов. Время спонтанного распада таких молекул в области энергий, вносящей заметный вклад в интеграл для k , столь велико, что в типичных условиях экспериментов ($p > 10^{-3}$ атм) стадия активации не является лимитирующей и измеряемая константа соответствует пределу высоких давлений или переходной области, примыкающей к нему. На основе таких экспериментальных данных могли бы быть проверены наиболее полным образом те положения статистической теории, которые имеют прямое отношение к пределу высоких давлений — степень точности модели активированных состояний и предположение о их равномерном заселении в процессе реакции.

По данным о k_{∞} в широком температурном интервале при известной плотности состояний может быть найдена также константа скорости спонтанного распада активной молекулы $k(\epsilon)$. К сожалению, анализ экспериментальных данных о реакциях распада сложных молекул сильно затруднен рядом факторов. Исследуемую реакцию мономолекулярного распада сложного соединения трудно выделить на фоне других параллельных и последовательных реакций брутто-процесса. При относительно низких температурах, характерных для экспериментов со сложными молекулами, дополнительным источником побочных реакций, затрудняющих анализ данных, являются трудно устранимые примеси в газовой фазе или на стенке сосуда.

Согласно статистической теории предэкспоненциальный множитель $A(T)$ константы скорости мономолекулярного распада в пределе высоких давлений составляет (см. § 23)

$$L \frac{kT}{h} \frac{z^+}{z} \approx 2,3 \cdot 10^{13} L^+ T_{\tau} \frac{z^+}{z},$$

где T_{τ} — температура в тысячах К. Если в активированном состоянии нет дополнительных свободных вращений, то $z^+/z = 1 \div 4$, и предэкспоненциальный множитель при $L^+ = 1$ и $T_{\tau} \approx 1$ заключен в пределах $10^{13} - 10^{14}$ сек $^{-1}$. Значения предэкспоненциального множителя порядка $10^{13} - 10^{14}$ сек $^{-1}$ принято называть нормальными (такие же порядки величин характерны для частот внутримолекулярных колебаний).

Если какая-либо колебательная степень свободы, характеризующая частотой ω_i , становится в активированной молекуле вращательной, то это приводит к увеличению $A(T)$ на множитель

$$\frac{1}{h} \left[1 - \exp \left(- \frac{\hbar \omega_i}{kT} \right) \right] \sqrt{2\pi I_i kT},$$

I_i — момент инерции для рассматриваемой вращательной степени свободы активированной молекулы. При $kT \gg \hbar \omega_i$ этот множитель равен $\sqrt{2\pi I_i \omega_i^2 / kT}$ и составляет обычно 10—30. Если переход из активного в активированное состояние лимитируется скоростью изменения спина, то предэкспоненциальный множитель может быть значительно (на 1—2 порядка или более) ниже нормального (см. § 36).

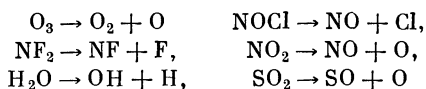
Таким образом, статистическая теория, предсказывая для простейших активированных состояний нормальные значения предэкспоненциального множителя, допускает также его вариацию от молекулы к молекуле в пределах нескольких порядков. С другой стороны, хорошо известно, что экспериментальные данные, полученные в узком интервале температур, могут быть в пределах погрешности измерений представлены в виде формулы Аррениуса с различными парами значений предэкспоненциального множителя $A(T)$ и энергии активации ϵ_0 (см. § 17). Погрешности $A(T)$ и ϵ_a взаимно компенсируются в пределах узкого интервала температур, но могут приводить к константам скорости, расходящимся на порядки, за пределами этого интервала. К сожалению, вследствие недостатка сведений о внутримолекулярном взаимодействии теория не позволяет сделать однозначного выбора $A(T)$ и ϵ_a из экспериментальных данных. Поэтому если энергия активации не известна заранее из каких-либо независимых источников, то для получения достоверных значений $A(T)$ и ϵ_a кинетическими методами нужны измерения скорости реакции в как можно более широком температурном интервале. Большая часть имеющихся справочных данных об $A(T)$ и ϵ_a для сложных молекул получена, однако, на основе измерений в весьма ограниченном диапазоне температур, и поэтому в отличие от абсолютных значений k имеет в какой-то мере «случайный» характер, связанный с особенностями методики измерений и неизбежными погрешностями.

Распределение $dL/dA(T)$ числа литературных данных L по величинам $A(T)$ имеет характер гауссовой кривой с размытым максимумом при нормальных значениях предэкспоненциального множителя [27]. Эти данные в целом качественно соответствуют статистической теории. При появлении новых свободных вращений в активированной молекуле, при распаде на три фрагмента или в случае реакции, сопровождающейся изменением полного спина, видна тенденция соответственно к увеличению или уменьшению $A(T)$. Однако дисперсия указанной кривой распределения, несомненно, в значительной мере связана с погрешностями измерений. В дальнейшем по мере накопления новых, уточненных,

данных в широком диапазоне температур кривая распределения $dL/dA(T)$, по всей вероятности, будет более компактной, с большим числом случаев нормальных значений предэкспоненциального множителя. В этой связи отметим анализ данных о константах скорости мономолекулярного распада ряда углеводородных и других соединений [58]. В этих работах показано, что данные о константах скорости мономолекулярного распада ряда углеводородов и их нитропроизводных, полученные разными методами в узких температурных интервалах и соответствующие согласно оригинальным источникам всякий раз новым парам значений $A(T)$ и ε_a , представляются единой экспоненциальной зависимостью типа Аррениуса со значением $A(T)$, ограниченным относительно узкими пределами.

На основании такого анализа в [58] (А. И. Сербинов) высказано предположение: предэкспоненциальный множитель $A(T)$ для большинства реакций мономолекулярного распада при высоких давлениях заключен в узких пределах ($10^{13,4} - 10^{13,6}$ сек⁻¹). Подобная концепция получила дальнейшее развитие в работах В. А. Пальма. Выше отмечалось, что такие значения $A(T)$ отнюдь не во всех случаях обоснованы теоретически. Тем не менее, если нет прямых экспериментальных данных или «априорных» веских причин для аномально большого или аномально малого предэкспоненциального множителя, указанные значения $A(T)$ целесообразно использовать как вероятные для оценок k_∞ .

Экспериментальные данные, относящиеся к простейшим 3—5-атомным молекулам, не столь богаты по числу изученных реакций, но зато в это число входят реакции, исследованные более детально, в широкой области температур и давлений (в переходной области давлений и в пределе $p \rightarrow 0$), и представляющие поэтому особый интерес для проверки теоретических моделей. В первую очередь это относится к трехатомным молекулам, таким, как N_2O , NO_2 , CO_2 , O_3 и SO_2 [23, 39, 45, 64]. Статистические расчеты констант скорости мономолекулярного распада «умеренно сложных» молекул, содержащих от трех до шести атомов, и сравнение с экспериментом выполнены в [85] с использованием модели разрыхленного комплекса (см. § 22) и единого для всех исследованных реакций размера активированного комплекса (параметра r^+). Рассматривались реакции



и др.— всего 21 реакция с сохранением полного спина.

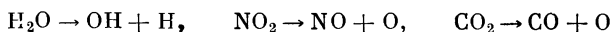
В работе [85] приведены результаты вычисления константы скорости мономолекулярного распада в пределе высоких и низких давлений и в переходной области при одном конкретном значении температуры для каждой реакции. Полагалось, что, за исключением реакции $CHF_3 \rightarrow CF_2 + HF$, идущей с разрывом двух связей и образованием одной новой связи, минимальная

энергия, необходимая для реакции, совпадает с энергией диссоциации (т. е. потенциал внутримолекулярного взаимодействия при конечном растяжении молекулы по координате реакции не имеет максимума). Возможности сравнения расчетов [85] с измерениями для молекул, содержащих менее пяти атомов, пока еще весьма ограничены. Предел высоких давлений для таких молекул в области высоких температур достигается при десятках и сотнях атмосфер, и его экспериментальное исследование связано с большими техническими трудностями. Из данных, относящихся к реакциям, рассмотренным в [85], пределу высоких давлений, точнее, переходной области давлений, примыкающей к этому пределу, соответствуют только данные для реакций $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$, $\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{NH}_2 + \text{NH}_2$ и $\text{C}_2\text{F}_4 \rightarrow \text{CF}_2 + \text{CF}_2$. Все эти данные, как показано в [85], с точностью до множителя 1—3 согласуются с расчетами.

Результаты статистических расчетов константы скорости мономолекулярного распада в пределе низких давлений не зависят от предположений о структуре активированного комплекса, но решающим образом зависят от эффективных сечений активации. В [85] показано, что к хорошему согласию расчетов с экспериментом для рассмотренных реакций в аргоновой среде в пределе низких давлений и в его окрестности приводит модель активации с образованием промежуточного статистического комплекса (см. § 25) и с единым для всех молекул эффективным сечением образования комплекса, равным $3 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$. Это сечение примерно на порядок меньше газокинетических сечений столкновений молекул с атомами аргона. Подобный же вывод следует из расчета и анализа данных о k_0 для реакций $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$ [23] и $\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ [39], проведенных в очень широком интервале температур.

Согласие расчетов с экспериментом, конечно, нельзя считать свидетельством того, что при столкновениях атомов аргона с молекулами действительно образуется статистический комплекс. Активация с образованием статистического комплекса в данном случае просто является удобной разновидностью модели типа сильных столкновений, учитывающей обязательные ограничения сверху в передаче энергии, которые игнорируются в самой модели сильных столкновений⁶.

В работе [107] вычислены в широком температурном интервале и сравнены с экспериментальными данными константы k_0 скорости распада на два фрагмента в атмосфере азота для 23 молекул:



и др. Расчеты выполнены в рамках модели сильных столкновений с газокинетическим эффективным сечением дезактивации и с учетом центробежного эффекта. По сравнению с экспериментальными

⁶ Образование статистического комплекса более вероятно в среде дипольных молекул или многоатомных молекул с сильным поляризационным взаимодействием.

ми данными расчеты дают систематически завышенные значения k_0 . Там, где имеются данные в достаточно широком диапазоне температур, заметна тенденция к увеличению отношения $k_{0 \text{ расч}}/k_{0 \text{ эксп}}$ с ростом температуры. При $T \gtrsim 1000$ К это отношение составляет в большинстве случаев 1—1,5 порядка.

В § 25 отмечалось, что активация с образованием статистического комплекса и лестничное приближение с шагом $\sim kT$ приводят при $\eta_1 < 0,4$ к уменьшению предэкспоненциального множителя $A(T)$ по сравнению с сильными столкновениями соответственно в $1 - \eta_1$ и $(1 - \eta_1)^2$ раз.

Если константу скорости k_0 , вычисленную в приближении сильных столкновений с газокинетическим сечением, умножить на $(1 - \eta_1)^2$, то отношение $k_{0 \text{ расч}}/k_{0 \text{ эксп}}$ при $T > 1000$ К в пределах погрешности измерений остается почти постоянным. Это означает, что при соответствующем выборе постоянного эффективного сечения дезактивации статистическая теория с моделью типа сильных столкновений (лестничное приближение с шагом $\sim kT$ или активация с образованием статистического комплекса) приводит к удовлетворительному согласию расчетов k_0 с экспериментом в широком диапазоне температур. Как уже отмечалось, для аргоновой среды такое сечение дезактивации составляет около $3 \cdot 10^{-16}$ см². Для других сред это сечение следует умножить на число $\lambda = 1 \div 3$, приблизительно характеризующее эффективность частиц среды по отношению к аргоновой среде. Для мономолекулярного распада в атмосфере двух- и трехатомных газов λ может быть и несколько большим. Числа λ приведены в обзорах [64, 99] (см. также табл. 6)⁷.

Указанное согласие расчетов с экспериментом, однако, еще не является доказательством правильности модели активации типа сильных столкновений. В пределах погрешности измерений к одним и тем же результатам приводят как малые эффективные сечения с большой передачей энергии при каждом столкновении (столкновения типа сильных), так и гораздо большие эффективные сечения, но с меньшей передачей энергии (диффузионный механизм активации). В [107], например, отличие отношения $k_{0 \text{ расч}}/k_{0 \text{ эксп}}$ от единицы рассматривается как свидетельство в пользу «слабых» столкновений, характеризующихся малой передачей энергии.

В действительности, конечно, имеют место оба типа столкновений. Столкновения частиц при больших прицельных расстояниях характеризуются большими сечениями и слабым взаимодействием, приводящим к рассеянию на малые углы и к малой передаче энергии [спектр состояний возбужденных многоатомных молекул достаточно плотен для того, чтобы такие переходы были вероятными (см. об этом подробнее § 24)]. В то же время при почти

⁷ Сводка данных, приведенных в табл. 6, составлена И. С. Заслонко (см. Заслонко И. С. Мономолекулярные реакции в ударных волнах и энергообмен высоковозбужденных молекул: Автореф. дис. . . . д-ра физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1981. 38 с.).

Таблица 6

Экспериментальные данные об эффективности активации (деактивации) молекул в различных средах (М) по отношению к аргону

Реакция	Т, К	Среда (М)									
		He	Ne	Ar	Kr	Xe	N ₂	O ₂	CO ₂	CF ₄	SF ₆
$\text{NO}_3 + \text{M} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{O} + \text{M}$	300	0,8	1,0	1,0	1,3	—	1,5	0,9	2,3	2,4	—
	1800	2,5	1,6	1,0	1,2	1,3	1,6	1,2	3,3	3,3	—
$\text{NOCl} + \text{M} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{Cl} + \text{M}$	300	0,8	—	1,0	—	—	1,4	—	—	—	1,7
	1000	1,6	1,6	1,0	1,2	0,6	1,6	—	1,9	1,2	2,8
$\text{O}_3 + \text{M} \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{O} + \text{M}$	300	0,9	—	1,0	1,2	1,3	1,5	1,9	4,1	3,8	8,3
	800	1,4	1,8	1,0	1,5	1,1	1,6	1,9	7,1	4,5	10,6
$\text{N}_2\text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{O} + \text{M}$	900	4,2	2,9	1,0	1,5	1,0	1,3	1,3	5,2	4,4	—
	2000	4,0	2,0	1,0	0,8	0,6	1,1	0,9	—	5,0	—
$\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{NO}_2 + \text{M}$	1100	1,5	—	1,0	—	—	—	—	3,0	3,0	—
	1400	1,5	—	1,0	—	—	—	—	3,0	3,0	—

лобовых столкновениях, характеризующихся относительно малыми эффективными сечениями, нет практически никаких запретов для перераспределения энергии системы (возбужденная многоатомная молекула + частица среды) либо путем образования промежуточного комплекса, либо непосредственно в процессе столкновения.

Остается, однако, неясным относительный вклад каждого из указанных механизмов в кинетику активации. Строго говоря, между этими механизмами нет четкой границы. В более точной постановке вопроса речь идет о распределении дифференциальных сечений передачи энергии. Слабая зависимость константы k_0 от механизма активации не позволяет ответить на такой вопрос на основании одних только данных об этой величине. Исключение могут составить данные о k_0 при активации в двухтемпературной среде (см. § 31). Гораздо более чувствительно к активационному механизму распределение заселенностей состояний неактивной молекулы. Измерения этих заселенностей в процессе реакции вместе с опытами в молекулярных пучках и модельными траекторными расчетами позволяют выявить неизвестные пока детали процесса активации.

Лимитирующее влияние колебательной релаксации

Теоретически этот вопрос рассмотрен в § 32. Экспериментальные данные о кинетике мономолекулярного распада и о времени колебательной релаксации τ при столь высоких температурах, где колебательная релаксация влияет на скорость реакции, весьма ограничены. Для ряда реакций имеются указания на из-

менение характера температурной зависимости предэкспоненциального множителя $A(T)$ при очень высоких температурах.

Наиболее подробные высокотемпературные данные о k_0 и τ имеются для реакций



Вычисление константы k_0 для этих реакций с использованием данных о временах колебательной релаксации и сравнение с экспериментальными данными выполнено в [35] [для реакции (8)] и в [39] [для реакции (9)]. Лимитирующее влияние колебательной релаксации становится заметным в реакциях (8) и (9) соответственно при 4000 и 2200 К и приводит к уменьшению константы k_0 примерно в 4 раза при 6000 К для реакции (8) и в 2,6 раза при 3300 К для реакции (9). Это уменьшение при указанных температурах еще сравнимо с погрешностями измерений, но все же его учет заметно улучшает согласие расчетов со средними экспериментальными значениями k_c .

О возможности экспериментальной проверки основных положений статистической теории

Статистическая теория мономолекулярного распада имеет интересное свойство, которое является одновременно и ее достоинством и недостатком и которое заключается в том, что возможные погрешности основных исходных положений теории мало сказываются на конечных результатах. В § 25, 31 отмечалось, что качественно различные механизмы активации в термодинамически равновесной среде приводят к почти одинаковым аналитическим выражениям константы скорости мономолекулярного распада. В § 31 указан способ экспериментального определения истинного механизма активации.

Положение о равенстве заселенностей всех изоэнергетических состояний активной молекулы (микроканоническое распределение) используется при вычислении удельной константы скорости спонтанного распада $k(\epsilon)$. Термическая константа скорости мономолекулярного распада существенно зависит от $k(\epsilon)$ лишь в пределе высоких давлений и в примыкающей к нему переходной области. Однако при таких давлениях вполне достаточным механизмом выравнивания заселенностей изоэнергетических состояний являются многократно повторяющиеся дезактивационные и активационные столкновения. На фоне этого механизма трудно заметить какую-либо другую причину выравнивания заселенностей, которая может быть существенной при более низких давлениях. Во всяком случае, микроканоническое распределение активных молекул при достаточно высоких давлениях не вызывает сомнений. В статистической теории, однако, полагается, что такое распределение справедливо при любых давлениях. Именно поэтому в статистической теории константа $k(\epsilon)$ не зависит от давления. Это положение не бесспорно и нуждается в экспериментальной проверке.

Нарушение микроканонического распределения и соответствующее отклонение $k(\epsilon)$ от результата статистических расчетов должны быть максимальны при низких давлениях. Но при низких давлениях стадия спонтанного распада не лимитирует скорость термической реакции. Поэтому термическая константа скорости мономолекулярного распада при низких давлениях почти не зависит от того, как заселены состояния активной молекулы.

Таким образом, справедливость предположения о микроканоническом распределении активных молекул, лежащего в основе статистической теории мономолекулярного распада, при высоких давлениях представляется очевидной, а при низких давлениях в случае термической реакции это предположение несущественно и не может быть проверено по данным о константе k_0 . Из сказанного следует также, что вопрос о перераспределении энергии по изоэнергетическим состояниям, не связанном с многократной дезактивацией и активацией, не может быть выяснен и на основе данных о константе скорости мономолекулярного распада в области давлений, примыкающей к пределу высоких или низких давлений.

Наиболее содержательные сведения о характере изоэнергетического распределения, которые могут быть извлечены из экспериментальных данных о термическом мономолекулярном распаде, связаны с серединой переходной области от k_0 к k_∞ . Для этого при теоретическом анализе переходной области в уравнениях, определяющих заселенности состояний, следует учесть не только спонтанный распад и активационные (дезактивационные) столкновения, как это обычно делается в статистической теории мономолекулярных реакций, но и переходы без изменения или с очень малым изменением энергии. Эта задача еще не решена.

Большие возможности проверки и уточнения положений статистической теории связаны с изучением реакций в условиях нетермической (оптической, химической и др.) активации (см. § 33, 34 и монографию [54]).

Публикуется все больше работ, посвященных численному моделированию простейших реакций мономолекулярного распада путем классических траекторных расчетов на ЭВМ. Такие расчеты и результаты их статистической обработки, несомненно, способствуют углубленному пониманию динамики и кинетики мономолекулярных реакций. Следует, однако, иметь в виду, что при численном моделировании обычно используются весьма упрощенные потенциалы внутри- и межмолекулярного взаимодействия. Поэтому практическую ценность представляют лишь те результаты траекторных расчетов, которые мало зависят от неизвестных деталей структуры потенциалов.

Глава X

СВЯЗЬ КОНСТАНТ СКОРОСТИ ПРЯМОГО И ОБРАТНОГО НАПРАВЛЕНИЙ РЕАКЦИИ

Измерения или расчеты констант скорости нередко относятся только к одному из двух взаимно противоположных направлений реакции (здесь и далее для общности условимся называть реакцией изменение каких-либо внутренних состояний частицы или группы частиц, усредненное по остальным переменным системы. Сюда относятся, например, химические или электронно-ионные реакции, колебательные переходы и возбуждение электронных уровней частиц). В связи с этим интересен вопрос: можно ли на основе таких данных найти константу скорости второго направления реакции? Частные случаи этого общего вопроса применительно к одноступенчатым и к некоторым многоступенчатым реакциям неоднократно анализировались ранее [9, 25, 53, 62, 97, 100].

Систематическому рассмотрению проблемы в целом, включая реакции, состоящие из произвольной совокупности последовательных и параллельных ступеней с произвольной температурной зависимостью статистических сумм промежуточных продуктов, а также многоступенчатые реакции в газовых смесях, в газе, составленном из подсистем с двумя разными температурами или в более общем случае нарушения термодинамического равновесия среды за счет самой реакции, посвящена работа [32]. В данной главе излагаются результаты этой работы. Обсуждаемые далее общие положения в равной мере относятся к диссоциации двухатомных молекул, мономолекулярному распаду и к любым другим реакциям, в том числе, например, к ионно-молекулярным и электронно-ионным реакциям. Из прикладных вопросов, рассмотренных в [32], в главу включены лишь вопросы, относящиеся к химическим реакциям.

§ 38. Связь констант скорости прямого и обратного направлений реакции в термодинамически равновесной среде

Условимся обозначать в виде



любую реакцию превращения совокупности исходных частиц A_1 и продуктов реакции A_m в среде частиц M . Роль среды состоит в том, что в нее сразу или в результате последующих столкновений частиц A и M передается энергия, выделяемая при реакции. В состав среды наряду с другими могут входить и частицы A_1 и A_m . Будем полагать, что среда и реагирующее вещество не подвергаются внешнему воздействию и единственной причиной изменения их макроскопического состояния является сама реакция. Будем также считать, что реагирующие частицы образуют

идеальный газ (или идеальный раствор), т. е. не взаимодействуют на расстоянии друг с другом.

Переход энергии, выделяющейся при реакции, в кинетическую энергию частиц среды приводит, вообще говоря, к нарушению распределения Максвелла в среде. Для того чтобы такое нарушение было малым, необходимо быстрое распределение выделяющейся энергии по поступательным степеням свободы всех частиц. При сравнимых массах частиц среды и реагирующих компонент условие слабого нарушения распределения Максвелла в процессе реакции можно сформулировать в виде неравенства

$$v^* |Q| \ll v k T, \quad (38.1)$$

где Q — теплота реакции; v^* — число актов реакции в единицу времени, деленное на число реагирующих частиц.

Неравенство (38.1) удовлетворяется тем лучше, чем меньше относительная концентрация реагирующих частиц и чем меньше вероятность реакции при их столкновениях. Примером реакций, удовлетворяющих соотношению (38.1), могут служить реакции диссоциации молекул при столкновениях с атомами. Изменение колебательной энергии молекулы, приводящее в итоге к диссоциации, происходит в указанных реакциях в результате столкновений реагирующих частиц с атомами среды, скорости которых распределены по Максвеллу. Это — частный случай реакции в равновесной среде. Средой при этом является подсистема поступательных степеней свободы частиц. Если в процессе реакции играют роль не только поступательные, но и другие степени свободы частиц, например вращательные, то к среде, в которой происходит реакция, относятся подсистемы всех таких степеней свободы. Не останавливаясь подробнее на условиях равновесия той или иной конкретной среды в процессе реакции, отметим лишь, что для такого равновесия наряду с неравенством (38.1) должны быть выполнены и другие неравенства, означающие быструю релаксацию среды по сравнению со скоростью реакции.

Замечательным свойством термодинамически равновесных сред является то, что отношение констант скорости прямого и обратного направлений реакции в таких средах равно константе равновесия реакции, вычисленной при значениях термодинамических параметров, определяющих состояние среды. В тех случаях, когда реакцию нельзя охарактеризовать константой скорости, не зависящей от концентраций компонент среды, взаимосвязь скоростей двух направлений реакции выражается в более общей форме: константе равновесия равно отношению «коэффициентов скорости реакции», которые определенным образом связаны с концентрациями компонент среды и с константами скорости одноступенчатых реакций. Доказательство этого свойства дано в следующих двух разделах данного параграфа.

Одноступенчатая реакция

Одноступенчатая реакция означает непосредственное превращение исходного вещества A_1 в продукты реакции A_2 , минуя какие-либо промежуточные стадии. В химии такие реакции называются простыми. Связь констант скорости прямого и обратного направлений одноступенчатой реакции проще всего получить, исходя из феноменологических уравнений кинетики, согласно которым скорость J_+ реакции в направлении от A_1 к A_2 и скорость J_- обратной реакции выражаются в виде

$$J_+ = k_{21}f_1N_M, \quad J_- = k_{12}f_2N_M, \quad (38.2)$$

$$f_1 = \prod_i N_{1i}^{a_{1i}}, \quad f_2 = \prod_i N_{2i}^{a_{2i}}. \quad (38.2a)$$

Здесь N_{1i} и N_{2i} — числа частиц реагирующей компоненты i в единице объема; показатели степени a_{1i} и a_{2i} равны абсолютным значениям соответствующих стехиометрических коэффициентов реакции; индексами 1 и 2 отмечены величины, относящиеся соответственно к исходному веществу и к продуктам реакции $A_1 \rightarrow A_2$; N_M — число частиц среды в единице объема (или произведение таких чисел), участвующих в реакции в качестве катализатора; k_{21} и k_{12} — константы скорости реакции, не зависящие от N_{1i} , N_{2i} и N_M .

Принимая во внимание независимость k_{21} и k_{12} от концентраций компонент реагирующего вещества и среды и учитывая, что при полном термодинамическом равновесии

$$J_+ = J_-,$$

из (38.2) получаем искомое соотношение между константами скорости двух направлений реакции:

$$k_{21}/k_{12} = \bar{f}_2/\bar{f}_1 = K_{21}, \quad (38.3)$$

где $\bar{f}_1$ и $\bar{f}_2$ — равновесные значения f_1 и f_2 ; K_{21} — константа равновесия реакции, зависящая только от температуры среды.

В идеальном газе K_{21} выражается в виде отношения

$$K_{21} = z_2/z_1. \quad (38.4)$$

Здесь z_1 и z_2 — статистические суммы, определенные формулами

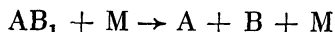
$$z_1 = \prod_i (z_{1i}^0)^{a_{1i}}, \quad z_2 = \prod_i (z_{2i}^0)^{a_{2i}}, \quad (38.5)$$

где z_i^0 — статистическая сумма одной частицы сорта i , занимающей единичный объем. Для удобства выкладок в данной главе значения энергии в статистических суммах всех частиц, участвующих в реакции, отсчитываются от одного общего уровня.

Статистические суммы (38.5) имеют вид

$$z_p = \chi_p(T) \exp(-E_p/kT), \quad p = 1, 2, \quad (38.6)$$

где $\chi_p(T)$ — некоторая функция температуры, не зависящая от E_p ; E_p — полная внутренняя энергия частиц A_p , участвующих в одном элементарном акте реакции, без учета энергии тех степеней свободы, по которым производится термодинамическое усреднение, иными словами, E_p — энергия указанных частиц при абсолютном нуле температуры. Вид функции $\chi_p(T)$ определяется структурой фазового пространства, занимаемого исходным веществом ($p = 1$) или продуктами ($p = 2$) одного элементарного акта реакции. В качестве примера приведем значения $\chi_p(T)$ и z_p для одноступенчатой реакции диссоциации двухатомных молекул АВ, находящихся в некотором колебательном состоянии АВ₁ с энергией колебаний ϵ_1 ,



при термодинамическом усреднении исходного вещества и продуктов реакции по заселенностям всех остальных степеней свободы:

$$\begin{aligned}\chi_1(T) &= (m_{AB} kT/2\pi\hbar^2)^{3/2} z_e^r z_e^{AB}, \\ z_1 &= \chi_1(T) \exp(-\epsilon_1/kT), \\ \chi_2(T) &= (m_A kT/2\pi\hbar^2)^{3/2} (m_B kT/2\pi\hbar^2) z_e^A z_e^B, \\ z_2 &= \chi_2(T) \exp(-\delta),\end{aligned}$$

где m_A , m_B и m_{AB} — массы атомов и молекулы; z^r — вращательная статистическая сумма молекулы; индекс e относится к электронной статистической сумме атомов и молекулы.

Уравнение для суммарной скорости реакции $J_{21} \equiv J_+ - J_-$ с учетом (38.2) и (38.3) представляется в виде

$$J_{21} = k_{12} (f_1 K_{21} - f_2) N_M. \quad (38.7)$$

Для дальнейшего уравнению (38.7) удобно придать более симметричную форму, подставив в него K_{21} из (38.4):

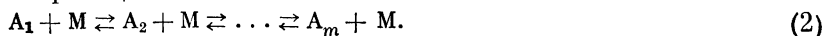
$$J_{21} = k_{12} z_2 (X_1 - X_2) N_M, \quad (38.8)$$

$$X_1 \equiv f_1/z_1, \quad X_2 \equiv f_2/z_2. \quad (38.8a)$$

Уравнение (38.8) по своей структуре аналогично закону Ома для электрического тока. Роль силы тока, разности потенциалов и сопротивления играют соответственно J_{21} , $X_1 - X_2$ и $(k_{12} z_2 N_M)^{-1}$. Эта аналогия используется далее при рассмотрении многоступенчатых реакций.

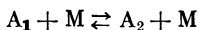
Многоступенчатая реакция

Обратимся сначала к частному случаю многоступенчатой реакции, представляющему собой последовательность одноступенчатых реакций:



Реакция (2) отличается от реакции (4) не только простым увеличением числа ступеней. Дело в том, что разные ступени реакции могут иметь и разные значения N_M . Так, для первой ступени

реакции мономолекулярного распада — перехода неактивной молекулы A_1 в активное состояние A_2 при столкновении с частицей среды



— величина M имеет смысл концентрации частиц среды. Вторая ступень реакции — спонтанный распад многоатомной молекулы из определенного активного состояния A_2 на составные части A_3 (и обратная реакция)



происходит без столкновений. Поэтому в уравнении кинетики (38.8) в случае реакции (3) значение N_M равно единице.

Еще одно существенное различие реакций (1) и (2) состоит в том, что и при фиксированном номере ступени i в последовательности (2) может быть не одна, а несколько одноступенчатых реакций



каждая из которых характеризуется своими значениями $N_M = N_M^j$ и константы скорости $k_{i+1, i}^j$. Примером такой реакции является реакция диссоциации двухатомной молекулы в смеси газов, осуществляющаяся путем последовательных колебательных возбуждений молекулы.

Многоступенчатая реакция с несколькими M^j при произвольных значениях констант скорости $k_{i+1, i}^j$, очевидно, не может быть представлена в виде суммы многоступенчатых реакций, каждая из которых относится к одному определенному значению N_M^j на каждой ступени.

Учитывая, что для каждой одноступенчатой реакции (4) справедливо уравнение (38.8), и полагая сумму скоростей всех реакций (4) с фиксированным номером ступени i («силу тока» в любом сечении «проводника») одинаковой:

$$\sum_j J_{21}^j = \sum_j J_{32}^j = \dots = \sum_j J_{m, m-1}^j \equiv J, \quad (38.9)$$

получаем

$$J = \frac{X_1 - X_m}{R}, \quad R = \sum_{i=1}^{m-1} z_{i+1} \left(\sum_j k_{i+1, i}^j N_M^j \right)^{-1}. \quad (38.10)$$

Формула (38.10) остается приближенно верной и в том случае, когда вместо (38.9) выполнены менее жесткие условия (см. § 4):

$$\left| \sum_j (J_{i+2, i+1}^j - J_{i+1, i}^j) \right| \ll J, \quad (38.11)$$

$$i = 1, 2, \dots, m-2.$$

Если неравенства (38.11) не удовлетворены, то скорость многоступенчатой реакции существенно связана с динамикой образования промежуточных продуктов и не может быть выражена через

какие-либо параметры, не зависящие от концентрации этих продуктов.

Многоступенчатая реакция (2) идет только в одном направлении: $1 \rightarrow m$ или $m \rightarrow 1$, если $X_m = 0$ или $X_1 = 0$. При этом соответственно скорости реакций J_+ и J_- , согласно (38.10), равны

$$J_+ = X_1/R, \quad J_- = X_m/R. \quad (38.12)$$

Феноменологические уравнения кинетики каждого направления многоступенчатой реакции характеризуются константой скорости k_{m1} (или k_{1m}), не зависящей от концентраций компонент среды, только в том случае, когда M^j имеет одно значение, т. е. когда во всех одноступенчатых реакциях, вносящих заметный вклад в общее «сопротивление» цепи R [см. формулу (38.10)], участвуют одинаковые частицы среды. В таком случае феноменологические уравнения кинетики реакции имеют вид

$$J_+ = k_{m1}f_1N_M, \quad J_- = k_{1m}f_2N_M. \quad (38.13)$$

Сравнивая (38.12) и (38.13) и учитывая выражение (38.10) для R и определение «потенциалов» (38.8а), находим

$$k_{m1} = \frac{1}{z_1 \sum_{i=1}^{m-1} (k_{i, i+1} z_{i+1})^{-1}}, \quad (38.14)$$

$$k_{1m} = \frac{1}{z_m \sum_{i=1}^{m-1} (k_{i, i+1} z_{i+1})^{-1}},$$

$$k_{m1}/k_{1m} = K_{m1}, \quad (38.15)$$

где K_{m1} — константа равновесия реакции превращения исходного вещества A_1 в конечные продукты A_m .

Если M^j принимает несколько значений, то выражения (38.13) уже не имеют места, но J_+ и J_- можно представить в виде

$$J_+ = \alpha_{m1}f_1, \quad J_- = \alpha_{1m}f_m, \quad (38.16)$$

где α_{m1} и α_{1m} — коэффициенты¹, зависящие от температуры и от N_M^j . По аналогии с известным определением коэффициента ударной рекомбинации заряженных частиц, зависящего от концентрации атомов среды, условимся называть α_{m1} и α_{1m} коэффициентами скоростей реакции. Из сравнения (38.16) с (38.10) и определе-

¹ Формальное введение понятия константы скорости многоступенчатой реакции в случае нескольких значений M^j может приводить к дробному порядку реакции [дробные значения a_i в (38.2а)]. Этот хорошо известный в химии факт получил применительно к колебательной релаксации и диссоциации молекул название «эффект разбавления» (dilution effect) [71, 86, 104].

ния (38.8a) следует

$$\alpha_{m1} = 1/z_1 R, \quad \alpha_{1m} = 1/z_m R, \quad (38.17)$$

$$\alpha_{m1}/\alpha_{1m} = K_{m1}. \quad (38.18)$$

Таким образом, отношение коэффициентов скоростей прямого и обратного направлений многоступенчатой реакции (2) равно ее константе равновесия. Если во всех одноступенчатых реакциях, вносящих заметный вклад в общее «сопротивление цепи», участвуют одинаковые частицы среды, то константе равновесия равно также и отношение констант скорости прямого и обратного направлений многоступенчатой реакции.

Соотношения (38.15) и (38.18), так же как и (38.3), являются следствием равновесности среды. Они выполняются независимо от того, равновесны или нет заселенности промежуточных продуктов реакции.

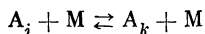
Приведем выражение (38.14) константы скорости многоступенчатой реакции (2) в случае, когда предэкспоненциальные множители $\chi_p(T)$ статистических сумм (38.6) различаются только постоянными статистическими весами g_p :

$$k_{m1} = \left[\sum_{i=1}^{m-1} \frac{1}{k_{i, i+1}} \frac{g_i}{g_{i+1}} \exp \left(\frac{E_{i+1}}{kT} \right) \right]^{-1}. \quad (38.19)$$

Формула (38.19) определяет, например, константу скорости диссоциации двухатомных молекул в однокомпонентной атомарной среде с одноквантовыми колебательными переходами в качестве промежуточных ступеней реакции. В случае диссоциации, кроме того, все предэкспоненциальные множители статистических сумм промежуточных этапов реакции (колебательно-возбужденных состояний молекулы) одинаковы с точностью до слабой зависимости момента инерции от номера колебательного уровня. С такой точностью из (38.19) следует выражение (4.8) для константы скорости диссоциации молекул в среде одноатомного газа ².

Общий случай многоступенчатой реакции

В общем случае многоступенчатой реакции (1) возможны одноступенчатые реакции



для произвольных значений i и k из последовательности $1, 2, \dots, m$.

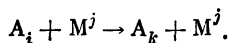
Для анализа отношений констант (или коэффициентов) скорости многоступенчатой реакции удобно использовать аналогию

² Скорость диссоциации обычно представляют в виде произведения константы скорости на концентрацию частиц среды и всех, а не только невозбужденных молекул. При такой нормировке константу скорости (38.19) следует разделить на отношение числа всех молекул к числу молекул в основном состоянии, примерно равное колебательной статистической сумме.

уравнения (38.8) с законом Ома и сопоставить кинетическую схему реакции с эквивалентной электрической, где каждому значению i и k указанной выше последовательности соответствует точка. Любые две точки i и k соединены проводником, сопротивление которого определено выражением

$$R_{ki} = \left(\sum_j k_{kiz_i}^j N_M^j \right)^{-1},$$

где k_{ki}^j — константа скорости одноступенчатой реакции



Эквивалентная схема реакции с двумя промежуточными ступенями A_2 и A_3 показана на рис. 18.

Любая совокупность последовательно и параллельно соединенных сопротивлений, связывающих две точки (в данном случае точки 1 и m) электрической цепи, как известно, равнозначна некоторому одному сопротивлению R^* , связывающему эти же точки. Следовательно, зависимость суммарной скорости многоступенчатой реакции J_{m1} от «разности потенциалов» выражается формулой

$$J_{m1} = (X_1 - X_m) / R^*, \quad (38.20)$$

которая с точностью до величины «сопротивления» совпадает с (38.8) и (38.10). Отсюда непосредственно следует, что отношение коэффициентов скорости α_{m1} и α_{1m} любой многоступенчатой реакции в равновесной среде равно константе равновесия реакции и определяется формулой (38.18). Выражения для коэффициентов скорости реакции получаются соответственно из (38.17) при замене R на R^* . Если во всех одноступенчатых реакциях участвуют одинаковые частицы среды (одинаковые значения M^j), то многоступенчатая реакция характеризуется независимыми от N_M константами скорости, которые связаны с «сопротивлением» R^* формулами

$$k_{m1}^* = \frac{N_M}{R^* z_1}, \quad k_{1m}^* = \frac{N_m}{R^* z_m}$$

и удовлетворяют аналогичному (38.15) соотношению

$$k_m^* / k_{1m}^* = K_{m1}. \quad (38.21)$$

От конкретной схемы реакции зависит только величина «сопротивления» R^* и его связь с константами скорости одноступен-

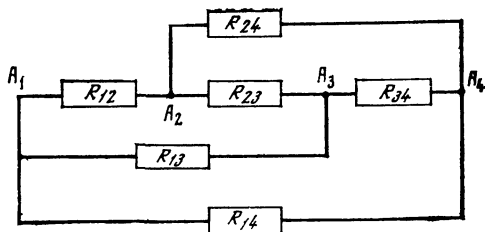


Рис. 18. Эквивалентная схема реакции $A_1 \rightleftharpoons A_4$ с двумя промежуточными ступенями A_2 и A_3

чатых реакций. В тех случаях, когда эквивалентная схема не сводится к блокам последовательных и параллельных соединений, формулы, выражающие эту связь, могут быть весьма сложными.

Диффузионное приближение

Сформулированные выше выводы о константах скорости прямого и обратного направлений реакций полностью применимы и к диффузионному приближению как частному случаю сложных многоступенчатых реакций, характеризующихся переходами с малым изменением энергии по сравнению с kT . Согласно (26.13) и (26.14), уравнение для стационарного «тока» в диффузионном приближении имеет вид

$$J = v \frac{X(0) - X(D)}{2z \int_0^D \frac{\exp \Theta'}{\Omega(\epsilon') \langle (\Delta \epsilon')^2 \rangle} d\epsilon'} \quad (38.22)$$

Это выражение отличается от (38.20) лишь тем, что роль «сопротивления» R^* теперь играет интеграл

$$R^* = \frac{2z}{v} \int_0^D \frac{\exp \Theta'}{\Omega(\epsilon') \langle (\Delta \epsilon')^2 \rangle} d\epsilon'.$$

Отношение констант (или коэффициентов) скорости прямого и обратного направлений реакций, как уже отмечалось, не зависит от вида R и определяется формулой (38.15) или (38.18).

§ 39. Связь констант скорости прямого и обратного направлений реакции в неравновесной среде

Двухтемпературный газ

Одной из практически интересных локально неравновесных сред, неравновесность которых поддерживается самим ходом реакции или избирательным действием внешнего источника энергии, является среда, состоящая из двух равновесных внутри себя подсистем. Неравновесность всей среды выражается лишь в том, что температуры этих подсистем различны. Разные температуры при определенных условиях могут иметь, например, подсистемы колебательных и поступательных степеней свободы в молекулярном газе. Выражения констант скорости диссоциации двухатомных молекул и мономолекулярного распада для таких сред приведены в § 12 и 31.

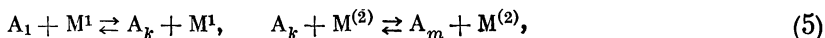
Если все ступени реакции и термодинамическое усреднение состояний исходного вещества и продуктов A_i обвязаны взаимодействию реагирующих компонент только с одной из подсистем, то соотношения (38.15) и (38.21) остаются в силе, но в качестве температуры среды в них нужно, конечно, подставить температуру этой подсистемы.

Взаимосвязь кинетики прямого и обратного направлений реакции несколько более сложна, если последовательность ступеней реакции разделена границей $i = k$ (или узкой полосой Δk), по одну сторону которой роль среды играет подсистема 1, а по другую — подсистема 2. Статистические суммы z_i исходного вещества ($i = 1$), промежуточного вещества на указанной границе ($i = k$) и конечных продуктов реакции ($i = m$), определенные в однотемпературном газе формулами (38.5) и (38.6), в рассматриваемых условиях имеют вид

$$\begin{aligned} z_1 &= \chi_1, & z_k &= \chi_k \exp(-E_k/kT_1), \\ z_m &= \chi_m \exp\left(\frac{E_k - E_m}{kT_2} - \frac{E_k}{kT_1}\right), \end{aligned} \quad (39.1)$$

где T_1 и T_2 температуры подсистем 1 и 2.

В качестве аргумента в предэкспоненциальные множители χ_i , χ_m нужно подставить температуру той подсистемы, взаимодействие с которой приводит к термодинамическому усреднению заселенностей состояния A_i . Поскольку, однако, зависимость множителей χ_i от температуры относительно невелика и температуры подсистем обычно не различаются по порядку величины, аргументом χ_i в удовлетворительном приближении может быть любая из двух температур. Представив реакцию $A_1 + M \rightleftharpoons A_m + M$ в виде двух последовательных многоступенчатых реакций



нетрудно получить следующие выражения для коэффициентов скорости реакции α_{m1} , α_{1m} и для их отношения:

$$\alpha_{m1} = \alpha_{k1}\alpha_{mk}/(\alpha_{1k} + \alpha_{mk}), \quad \alpha_{1m} = \alpha_{1k}\alpha_{km}/(\alpha_{1k} + \alpha_{mk}). \quad (39.2)$$

Учитывая, что для каждой из реакций (5) справедливы формулы типа (38.17), находим

$$\alpha_{m1}/\alpha_{1m} = z_m/z_1, \quad (39.3)$$

где z_1 и z_m определены формулами (39.1). Заметим, что, поскольку в реакции (5) величина M^j характеризуется по крайней мере двумя значениями j , отношение коэффициентов (39.3) не может быть сведено к соответствующему отношению констант скорости реакций, исключая случаи $\alpha_{1k} \gg \alpha_{mk}$ или $\alpha_{1k} \ll \alpha_{mk}$.

Формулу (39.3) можно приближенно представить в виде

$$\frac{\alpha_{m1}}{\alpha_{1m}} = K_{m1}(T_2) \exp\left[\frac{E_k}{k}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right], \quad (39.4)$$

где $K_{m1}(T_2)$ — константа равновесия реакции $A_1 + M \rightleftharpoons A_m + M$ при температуре T_2 . Если χ_1 , χ_k и χ_m зависят от температуры T_1 (или от разных температур), то формула (39.4) верна с точностью до слабой зависимости χ_m/χ_1 и χ_m/χ_k от разностей температур, которые, как уже отмечалось, обычно невелики. Примерно с такой же точностью, как и (39.4), отношение коэффициентов ско-

рости реакции можно представить и в виде произведения констант равновесия реакций (5):

$$\alpha_{m1}/\alpha_{1m} = K_{k1}(T_1) K_{mk}(T_2). \quad (39.5)$$

Отношение коэффициентов скорости реакции (39.4) и (39.5) в отличие от (38.18) зависит от двух температур. Правая сторона равенств (39.4) и (39.5) с возможной отмеченной выше небольшой неточностью предэкспоненциального множителя представляет собой, как нетрудно убедиться, константу равновесия $A_1 \rightleftharpoons A_m$ в двухтемпературной среде. Таким образом, в рассматриваемой двухтемпературной среде, как и в термодинамически равновесных средах, отношение коэффициентов скорости реакции равно ее константе равновесия, зависящей от параметров, характеризующих состояние среды.

В случае $\alpha_{1k} \gg \alpha_{mk}$ формулы (39.2) переходят в

$$\alpha_{m1} = K_{k1}(T_1) \alpha_{mk}, \quad \alpha_{1m} = \alpha_{km}. \quad (39.6)$$

Кроме того, в этом случае скорость реакции не зависит от N_m^1 , и, следовательно, можно перейти от коэффициентов α_{m1} , α_{1m} к константам скорости реакций согласно соотношениям

$$\begin{aligned} k_{m1} &= K_{k1}(T_1) \alpha_{mk} / N_M^{(2)}, \\ k_{1m} &= \alpha_{km} / N_M^{(2)}, \end{aligned} \quad (39.7)$$

причем

$$\frac{k_{m1}}{k_{1m}} = K(T_2) \exp \left[\frac{E_k}{k} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right]. \quad (39.8)$$

Формулы (39.6) и (39.7) соответствуют равновесию быстрой реакции $A_1 \rightleftharpoons A_k$ при температуре T_1 , которое существует в процессе медленной суммарной реакции (5).

Формулы (39.7) и (39.8) применимы, например, к константам скорости реакций диссоциации и рекомбинации двухатомных молекул



если температура поступательного движения атомов и молекул равна T_2 , а колебательная энергия молекул ϵ распределена при $\epsilon \leq E_k \equiv \epsilon^*$ по Больцману с температурой T_1 (см. § 11, 12, 17)³.

Влияние нарушения распределения Максвелла на отношение констант скорости прямого и обратного направлений реакции

Связь между константами скорости одноступенчатой реакции, выраженная формулой (38.3), характеризует кинетику реакции

³ Применительно к реакции (6) формула (39.8) в несколько иной записи получена в [53] для модели обрезанного гармонического осциллятора (E_k равна энергии диссоциации D).

в термодинамически равновесной среде. Если среда, в которой происходит реакция, неравновесна, формула (38.3) становится бессодержательной. Это ясно уже из того, что температура имеет определенный смысл только для равновесных состояний среды. Из сказанного следует также, что к случаю термодинамически неравновесных сред неприменимы и соотношения (38.15), (38.18) и (38.21) для многоступенчатых реакций. Что касается самих констант скорости реакции, то они могут иметь смысл и применительно к реакциям в неравновесных средах. Для этого нужно, чтобы неравновесная функция распределения среды была стационарной или чтобы ее изменение во времени было достаточно медленным по сравнению со скоростью реакции. В таких случаях отношение констант скорости реакции зависит не от температуры (или не только от температуры), а от конкретного внешнего параметра, за счет которого обеспечивается стационарность неравновесной функции распределения. Таким параметром может быть, например, внешнее электрическое или электромагнитное поле.

К внешним условиям, от которых могут зависеть константы скорости реакций, следует отнести и сильную пространственную неоднородность системы, приводящую к явлениям переноса. Вопрос о связи констант скорости прямого и обратного направлений реакции во внешних полях или при каком-либо ином возмущении системы, кроме действия самой реакции, здесь не рассматривается. Отметим лишь то очевидное обстоятельство, что выход излучения возбужденных молекул за пределы системы замедляет диссоциацию, ускоряет рекомбинацию и приводит к тому, что стационарный уровень диссоциации газа оказывается меньше равновесного. Обратная картина имеет место при действии на систему сильного электрического поля или внешнего светового потока в соответствующем диапазоне длин волн (см. § 15, 33).

Соотношения типа (38.3), (38.15), (38.18) и (38.21) с зависящей от температуры константой равновесия имеют смысл в качестве отправной точки анализа и для реакций в неравновесных средах, если нарушение равновесия в целом невелико. Малость отклонения от равновесия может выражаться либо в том, что функция распределения среды немного отлична от равновесной при всех энергиях, либо в том, что она сильно неравновесна лишь в некотором ограниченном интервале энергии, которому соответствует относительно малая часть фазового пространства, занятого средой ⁴.

Константу скорости одноступенчатой или многоступенчатой реакции в подобных случаях малого нарушения равновесия среды удобно представить в виде равновесного значения этой константы, умноженного на некоторый коэффициент $S(T, N_M^i)$, зависящий от температуры и от концентраций реагирующих компонент, отличие которого от единицы связано с нарушением равновесия среды в процессе реакции. Существенно, что константы скорости прямого и обратного направлений реакции определяются, вообще

⁴ О кинетике диссоциации в немаксвелловской среде легких атомов см. [16].

говоря, различными интервалами энергий для функции распределения. Так, для эндотермического направления реакции важна лишь та часть функции распределения, которая соответствует надпороговым значениям энергии.

Результаты анализа связи констант скорости прямого и обратного направлений реакции могут быть в краткой форме выражены следующим образом.

1. Понятие констант (коэффициентов) скорости прямого и обратного направлений реакции в идеальном газе (или в идеальном растворе) и вопрос об их связи с константой равновесия имеют определенный смысл при выполнении двух условий:

- течение реакции в каждом из двух направлений таково, что скорость изменения относительных концентраций промежуточных продуктов мала по сравнению со скоростью реакции;
- реакция происходит в среде, состояние которой либо термодинамически равновесно, либо достаточно близко к таковому.

В указанных условиях отношение констант (коэффициентов) скорости прямого и обратного направлений реакции равно ее константе равновесия, вычисленной при температуре среды. Эта закономерность свойственна не только одноступенчатым, но и сколь угодно сложным многоступенчатым реакциям.

2. Отношение констант (коэффициентов) скорости прямого и обратного направлений реакции в пространственно однородной среде, состояние которой характеризуется двумя различными температурами подсистем T_1 и T_2 равно «константе» $K(T_1, T_2)$, характеризующей равновесие реакции в такой не полностью равновесной среде.

3. Если равновесие среды существенно нарушается в процессе самой реакции, то состояние среды в общем случае зависит (причем не только в количественном, но и в качественном отношении) от направления реакции. При этом отношение констант (коэффициентов) скорости реакции уже не является термодинамической характеристикой среды.

1. Акулин В. М., Алимписев С. С., Карлов Н. В. и др. Кинетика возбуждения газа многоатомных молекул сильным лазерным полем при наличии столкновений.—Журн. эксперим. и теорет. физики, 1976, т. 71, № 2, с. 454—463.
2. Акулин В. М., Алимписев С. С., Карлов Н. В., Сартаков Б. Г. О механизме бесстолкновительной диссоциации многоатомных молекул.—Журн. эксперим. и теорет. физики, 1978, т. 74, № 2, с. 490—500.
3. Акулин В. М., Алимписев С. С., Карлов Н. В., Шелепин Л. А. О механизме бесстолкновительной диссоциации многоатомных молекул в мощном лазерном поле.—Журн. эксперим. и теорет. физики, 1975, т. 69, № 3, с. 836—841.
4. Акулин В. М., Дыжне А. М. Динамика возбуждения многоуровневых систем зонного типа в лазерном поле.—Журн. эксперим. и теорет. физики, 1977, т. 73, № 6, с. 2098—2106.
5. Амбарцумян Р. В., Горохов Ю. А., Летохов В. С. и др. Селективная диссоциация при воздействии сильного ИК-поля на слабые составные колебания многоатомных молекул.—Письма в ЖЭТФ, 1975, т. 22, № 7, с. 374—377.
6. Амбарцумян Р. В., Летохов В. С., Макаров Г. Н. и др. Исследование механизма изотопически селективной диссоциации молекулы SF_6 излучением CO_2 -лазера.—Журн. эксперим. и теорет. физики, 1976, т. 71, № 2, с. 440—453.
7. Амбарцумян Р. В., Летохов В. С., Макаров Г. Н., Пурецкий А. А. Двухступенчатая фотодиссоциация молекул аммиака, возбужденного лазерным излучением.—Письма в ЖЭТФ, 1972, т. 15, № 12, с. 709—711.
8. Багратишвили В. Н., Должигов В. С., Летохов В. С. и др. Многофотонное инфракрасное возбуждение и диссоциация молекул CF_3J : эксперимент и модель.—Журн. эксперим. и теорет. физики, 1979, т. 77, № 6, с. 2238—2253.
9. Биберман Л. М., Воробьев В. С., Якубов И. Т. К теории ионизации и рекомбинации в низкотемпературной плазме.—Журн. эксперим. и теорет. физики, 1969, т. 56, № 6, с. 1992—2000.
10. Веденеев В. И. Исследование кинетики и механизма нового класса химических процессов с энергетическими разветвлениями цепей. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1978. 268 с.
11. Веденеев В. И., Кибкало А. А. Константы скорости газозависимых мономолекулярных реакций: Справочник М.: Наука, 1972. 162 с.
12. Веденеев В. И., Чайкин А. М., Шилов А. Е. Разветвление в цепных реакциях молекулярного фтора.—Кинетика и катализ, 1963, т. 4, № 2, с. 320—321.
13. Гершензон Ю. М., Дементьев А. П., Налбандян А. Б. Изучение гетерогенной активации и распада молекул HNO_3 методом накопления радикалов в резонаторе спектрометра ЭПР.—Кинетика и катализ, 1979, т. 20, № 3, с. 565—569.
14. Гершензон Ю. М., Ильин С. Д., Колесников С. А. и др. Исследование кинетики установления равновесия $\text{N}_2\text{F}_4 \rightleftharpoons 2\text{NF}_2$ методом лазерного магнитного резонанса.—Кинетика и катализ, 1978, т. 19, № 6, с. 1405—1410.
15. Гершензон Ю. М., Розенштейн В. Б., Уманский С. Я. Гетерогенная релаксация колебательной энергии молекул.—В кн.: Химия плазмы. М.: Атомиздат, 1977, с. 61—97.
16. Горошкова А. А., Осипов А. И. О кинетике химических реакций в однокомпонентной системе, помещенной в немагнитный термостат легкого га-

- за. — Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия, 1977, № 6, с. 77—81.
17. Делоне Н. В., Коварский В. А., Масалов А. В., Перельман Н. Ф. Элементарные нелинейные оптические процессы в немонокроматическом поле. — Физ. ин-т АН СССР, 1978. 74 с. Препринт № 130.
 18. Егоров В. В., Кузнецов Н. М. Энергетическая зависимость константы скорости переходов и частоты столкновений в активационных моделях мономолекулярного распада. — Докл. АН СССР, 1980, т. 252, № 6, с. 1421—1424.
 19. Егоров В. В., Кузнецов Н. М. Квазисильные столкновения многоатомных молекул. — Докл. АН СССР, 1981, т. 258, № 6, с. 1396—1400.
 20. Елецкий А. В., Климов В. Д., Легасов В. А. О механизме бесстолкновительной многоступенчатой диссоциации молекул. — Докл. АН СССР, 1977, т. 237, № 6, с. 1396—1399.
 21. Заслонко И. С., Когорко С. М., Мозжухин Е. В. О проявлениях колебательно-колебательного обмена в экзотермических реакциях распада. — Кинетика и катализ, 1972, т. 13, № 2, с. 113—117; Заслонко И. С., Козарко С. М., Мозжухин Е. В., Демин А. И. Колебательная неравновесность в экзотермических реакциях распада. — В кн.: Горение и взрыв. Черноголовка, 1972, с. 685—689; Заслонко И. С., Козарко С. М., Мозжухин Е. В., Мукосеев Ю. К. Критические условия для неравновесного режима экзотермической реакции. — Физика горения и взрыва, 1976, т. 6, с. 906—914.
 22. Заслонко И. С., Лосев А. С., Мозжухин Е. В., Мукосеев Ю. К. Термический распад N_2O в атмосфере Ar, He, N_2 и CO. — Кинетика и катализ, 1980, т. 21, № 2, с. 311—315.
 23. Заслонко И. С., Петров Ю. П. О высокотемпературном распаде озона. — Кинетика и катализ, 1979, т. 20, № 1, с. 11—16.
 24. Капралова Г. А. Образование атомов и радикалов в реакциях молекулярного фтора: Дис... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1963. 100 с.
 25. Климонтович Ю. Л. Статистическая теория неупругих процессов в плазме. — Журн. эксперим. и теорет. физика, 1967, т. 52, № 5, с. 1233—1245.
 26. Кондратьев В. Н. Константы скорости газозафазных реакций: Справочник. М.: Наука, 1970. 352 с.
 27. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газозафазных реакций. М.: Наука, 1974. 558 с.
 28. Кожушнер М. А., Кустарев В. Г., Шуб Б. Р. Гетерогенная релаксация колебательной энергии молекул на металлах. — Докл. АН СССР, 1978, т. 237, № 4, с. 871—873.
 29. Кругляк Ю. А., Уитмен Д. К. Таблицы интегралов квантовой химии. М.: ВЦ АН СССР, 1965. 441 с.
 30. Кузнецов Н. М. Вопросы теории мономолекулярного распада однокомпонентного газа и константа скорости диссоциации CO_2 при высоких температурах. — Прикл. механика и техн. физика, 1972, № 3, с. 46—52.
 31. Кузнецов Н. М. К кинетике диссоциации многоатомных молекул при неравномерном распределении колебательной энергии. — Докл. АН СССР, 1972, т. 202, № 6, с. 1367—1370.
 32. Кузнецов Н. М. Связь констант скоростей противоположных направлений реакции. — Физ. горения и взрыва, 1973, № 5, с. 683—699.
 33. Кузнецов Н. М. Роль вращательной энергии в кинетике диссоциации двухатомных молекул. — Докл. АН СССР, 1976, т. 229, № 5, с. 1155—1158.
 34. Кузнецов Н. М. К теории мономолекулярного распада при активации на стенке. — Теорет. и эксперим. химия, 1976, т. 12, № 1, с. 3—12.
 35. Кузнецов Н. М. Высокотемпературные особенности распада многоатомных молекул и диссоциация углекислого газа. —

- Теорет. и эксперим. химия, 1977, т. 13, № 2, с. 185—190.
36. Кузнецов Н. М. Константа скорости мономолекулярного распада в неравновесных условиях.— Докл. АН СССР, 1977, т. 237, № 5, с. 1118—1121.
 37. Кузнецов Н. М. О роли вращения в кинетике мономолекулярного распада.— Докл. АН СССР, 1978, т. 243, № 2, с. 414—417.
 38. Кузнецов Н. М. Кинетика диссоциации многоатомных молекул в неравновесных условиях.— Теорет. и эксперим. химия, 1978, т. 14, № 3, с. 311—319.
 - 38а. Кузнецов Н. М., Егоров В. В. Локально статистический механизм активации многоатомных молекул.— Докл. АН СССР, 1980, т. 255, № 2, с. 380—382.
 39. Кузнецов Н. М., Заслонко И. С., Петров Ю. П. Термический распад N_2O . Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1979. 33 с. Препринт.
 40. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика М.: Наука, 1974. Ч. 1. Нерелятивистская теория. 752 с.
 41. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория поля. 5-е изд., исправл. и доп. М.: Наука, 1967. 460 с.
 42. Леонтович М. А. Статистическая физика. М.: Гостехиздат, 1944. 256 с.
 43. Летохов В. С. Селективное действие лазерного излучения на вещество.— Успехи физ. наук, 1978, т. 125, № 1, с. 57—96.
 44. Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979. 527 с.
 45. Лосев С. А., Генералов Н. А., Максименко В. А. Исследование распада молекул углекислого газа при высоких температурах.— Докл. АН СССР, 1963, т. 150, № 4, с. 839—841.
 46. Лосев С. А. Газодинамические лазеры. М.: Наука, 1977. 336 с.
 47. Медведев Э. С. Бесстолкновительная диссоциация SF_6 в сильном ИК-поле. Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1979, препринт. 32 с.
 48. Молин Ю. Н., Панфилов В. Н. Условия селективной колебательной активации изотопных молекул.— Кинетика и катализ, 1976, т. 17, № 6, с. 1367—1371.
 49. Назин Г. М. Предэкспоненциальный множитель в мономолекулярных реакциях (сравнение теории с экспериментом).— В кн.: Второй; Всесоюзный симпозиум по горению и взрыву, 25—30 октября 1969 г., Ереван: Автореф. докладов. Черноголовка, 1969, с. 135—140.
 50. Никитин Е. Е. Колебательная релаксация сильно возбужденных многоатомных молекул.— Докл. АН СССР, 1978, т. 239, № 2, с. 380—383.
 51. Никитин Е. Е. Современные теории термического распада и изомеризации молекул в газовой фазе. М.: Наука, 1964. 104 с.
 52. Никитин Е. Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М.: Химия, 1970. 454 с.
 53. Осипов А. И. Термическая диссоциация двухатомных молекул при высоких температурах.— Теорет. и эксперим. химия, 1966, т. 2, № 5, с. 649—657.
 - 53а. Полак Л. С. Неравновесная химическая кинетика и ее применение. М.: Наука, 1979. 248 с.
 54. Робинсон П., Холбрук К. Мономолекулярные реакции: Пер. с англ. М.: Мир, 1975. 380 с.
 55. Сазонов В. Н., Филькенштейн В. Ю. Анализ моделей радиационной диссоциации многоатомных молекул в поле лазерного излучения.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1977, т. 73, № 4, с. 1306—1316.
 56. Самусенко А. М. Роль многоквантовых вращательных переходов в кинетике диссоциации двухатомных молекул.— В кн.: Синтез в низкотемпературной плазме. М.: Наука, 1980, с. 158—172.
 57. Семенов Н. Н., Шилов А. Е. О роли возбужденных частиц в разветвленных цепных реакциях.— Кинетика и катализ, 1965, т. 6, № 1, с. 3—16.

58. *Сербинов А. И.* К вопросу об оценке реакционной способности взрывчатых веществ.— Докл. АН СССР, 1959, т. 129, № 3, с. 627—630; *Сербинов А. И., Трошин Я. К., Шелкин К. И.* Кинетические параметры процессов детонации, самовоспламенения и изотермического окисления бензола.— Докл. АН СССР, 1962, т. 145, № 6, с. 1314—1317.
59. *Солоухин Р. И.* О кинетике термического разложения N_2O в ударных волнах.— Докл. АН СССР, 1972, т. 207, № 4, с. 912—915.
60. *Струнин В. П., Сердюк Н. К., Панфилов В. Н.* Влияние CO_2 -лазера на изотопный эффект бромирования фтористого метила.— Докл. АН СССР, 1977, т. 234, № 6, с. 1395—1397.
61. *Струнин В. П., Сердюк Н. К., Чесноков Е. Н., Панфилов В. Н.* Реакционная способность колебательно-возбужденных молекул метана в реакциях с атомами хлора.— Сообщ. по кинетике и катализу, 1975, т. 3, № 1, с. 131—137.
62. *Ступоченко Е. В., Сафарян М. Н.* К диффузионной теории термического распада двухатомных молекул.— Теорет. и эксперим. химия, 1966, т. 2, № 6, с. 783—791.
63. Таблицы интегральной показательной функции. М.: Изд-во АН СССР, 1954. 301 с.
64. *Трое Ю., Вагнер Х.* Мономолекулярный распад небольших молекул.— В кн.: Физическая химия быстрых реакций: Пер. с англ. М.: Мир, 1976, с. 13—105.
65. *Шурак Е. В.* Нелинейный резонанс в квантовых системах. Новосибирск: Ин-т ядерной физики СО АН СССР, 1976, препринт № 76. 28 с.
66. *Baulch D. L., Drysdale D. D., Horne D. G.* Evaluated kinetic data for high temperature reactions. Butterworth; London, 1973, v. 2. 568 p.
67. *Benson S. W., O'Neel H. E.* Kinetic data on gas phase unimolecular reactions. Washington: Wiley — Intersci. Nat. Bur. Stand. (United States), 1970, 645 p.
68. *Benson S. W., Spokes G. N.* Very low-pressure pyrolysis. 1. Kinetics studies of homogeneous reactions at the molecular level.— J. Amer. Chem. Soc., 1967, vol. 89, N 11, p. 2525—2532.
69. *Black J. G., Yablonovitch E., Bloembergen N., Mukamel S.* Collisionless multiphoton dissociation of SF_6 : A statistical thermodynamic process.— Phys. Rev. Lett., 1977, vol. 38, N 20, p. 1131—1134.
70. *Bunker D. L., Pattengill M.* Monte Carlo calculations. VI. A re-evaluation of the RRKM theory of unimolecular reaction rates.— J. Chem. Phys., 1968, vol. 48, N 2, p. 772—776.
71. *Byron S. R.* Shock-tube measurements of the rate of dissociation of nitrogen.— J. Chem. Phys., 1966, vol. 44, N 4, p. 1378—1388.
72. *Cantrell C. D., Freund S. M., Lyman Y. L.*— In: Laser handbook/Ed. M. L. Stitch. North-Holland Publ. Co., Amsterdam; N. Y., Oxford, 1979, vol. 3, p. 485—576.
73. *Dove J., Nip W., Teitelbaum H.* The vibrational relaxation and pyrolysis of shock heated nitrous oxide.— In: 15th Intern. Symp. on Combustion, Pittsburgh: The combustion institute, 1975, p. 903—916.
74. *Dove J., Troe J.* Theory of transient phenomena in thermal unimolecular reactions.— Chem. Phys., 1978, vol. 35, N 1, p. 1—21.
75. *Endo H., Glänzer K., Troe J.* Shock wave study of collisional energy transfer in the dissociation of NO_2 , $ClNO$, O_3 and N_2O .— J. Phys. Chem., 1979, vol. 83, N 16, p. 2083—2090.
76. *Forst W.* Adiabatic rotations in unimolecular rate theory.— J. Chem. Phys., 1968, vol. 48, N 8, p. 3665—3671.
77. *Forst W., Pràsil Z.* Comparative test of approximations for calculation of energy-level densities.— J. Chem. Phys., 1969, vol. 51, N 7, p. 3006—3012.
78. *Forst W., Pràsil Z.* Exclusion of disallowed states from state density and its effect on uni-

- molecular rate.— J. Chem. Phys., 1970, vol. 53, N 8, p. 3065—3075.
79. *Gaedtke H., Troe J.* Berechnung spezifischer Geschwindigkeitskonstanten $K(E)$ für Zerfallsreaktion. Pyrolyse und Photolyse von N_2O .— Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1973, Bd. 77, N 1, S. 24—29.
 80. *Gill E. K., Laidler K. J.* Theoretical aspects of the unimolecular decomposition of nitrous oxide.— Canad. J. Chem., 1958, vol. 36, N 11, p. 1570—1578.
 81. *Grant E. R., Schulz P. A., Sudbo A. S.* et al. Is multiphoton dissociation of molecules a statistical thermal process?— Phys. Rev. Lett., 1978, vol. 40, N 2, p. 115—118.
 82. *Hougen J. T.* Calculation of vibrational level populations in multiphoton absorption process.— J. Chem. Phys., 1976, vol. 65, N 3, p. 1035—1041.
 83. *Kasha M.* Characterization of electronic transitions in complex molecules.— Disc. Faraday Soc., 1950, N 9, p. 14—19.
 84. *Keck J., Carrier G.* Diffusion theory of nonequilibrium dissociation and recombination.— J. Chem. Phys., 1965, vol. 43, N 7, p. 2284—2298.
 85. *Keck J., Kalelkar A.* Statistical theory of dissociation and recombination for moderately complex molecules.— J. Chem. Phys., 1968, vol. 49, N 7, p. 3211—3223.
 86. *Kiefer J. H.* Effect of VV transfer on the rate of diatomic dissociation.— J. Chem. Phys., 1972, vol. 57, N 5, p. 1938—1956.
 87. *Kramers H. A.* Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical reactions.— Physica, 1940, vol. 7, N 4, p. 284—304.
 88. *Lyman J. L.* A model for unimolecular reaction of sulfur hexafluoride.— J. Chem. Phys., 1977, vol. 67, N 5, p. 1868—1876.
 89. *Marcus R. A.* Dissociation and isomerization of vibrationally excited species.— J. Chem. Phys., 1965, vol. 43, N 8, p. 2658—2664; *Marcus R. A.* Erratum: Dissociation and isomerization of vibrationally excited species.— J. Chem. Phys., 1970, vol. 52, N 2, p. 1018.
 90. *Marcus R. A., Rice O. K.* The kinetics of the recombination of methyl radicals and iodine atoms.— J. Phys. and Colloid Chem., 1951, vol. 55, N 6, p. 894—907.
 91. *Mukamel Sh., Jortner J.* Multiphoton molecular dissociation in intense laser fields.— J. Chem. Phys., 1977, vol. 67, N 5, p. 1868—1876.
 92. *Nordholm S., Freaser B. S., Jolly I. L.* Ergodic collision theory of unimolecular energy transfer.— Chem. Phys., 1977, vol. 25, N 3, p. 433—449.
 93. *Olshevski H. A., Troe J., Wagner H. G.* Niederdruckbereich und Hochdruckbereich des unimolekularen N_2O — Zerfalls.— Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1966, Bd. 70, N 4, S. 450—459.
 94. *Olshevski H. A., Troe J., Wagner H. G.* Untersuchung unimolekular Reaktion bei hohen Drucken in Stosswellen: Zerfall von CS_2 und CO_2 .— Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1966, Bd. 70, N 11, v. 1060—1064.
 95. *Quack M., Troe J.* Specific rate constants of unimolecular processes. II. Adiabatic channel model.— Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1974, Bd. 78, N 3, S. 240—252.
 96. *Rabinovitch B. S., Current J. H.* On the classical approximation in unimolecular reactions and mass spectra.— J. Chem. Phys., 1961, vol. 35, N 6, p. 2250—2252.
 97. *Rice O. K.* Further remarks on the «Rate — Quotient law».— J. Phys. Chem., 1963, vol. 67, N 8, p. 1733—1735.
 98. *Schlag E. W., Sandmark R. A.* Computation of statistical complexions as applied to unimolecular reactions.— J. Chem. Phys., 1962, vol. 37, N 1, p. 168—171.

99. *Schofield K.* Evaluated chemical kinetic rate constants for various gas phase reactions.—*J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1973, vol. 2, N 1, p. 25—84.
100. *Snider N. S.* Nonequilibrium effects in the kinetics of isomerization reactions and in the kinetics of dissociation and recombination of diatomic molecules.—*J. Chem. Phys.*, 1965, vol. 42, N 2, p. 548—555.
101. *Stone J., Goodman M. F., Dows D. A.* Laser-induced rate processes in gases: Dynamics of polyatomic systems.—*J. Chem. Phys.*, 1976, vol. 65, N 12, p. 5052—5061.
102. *Sullivan G. H.* Dependence of the second explosion limits of hydrogen—fluorine—oxygen—hydrogen fluoride mixtures on a hot-atom effect.—*J. Phys. Chem.*, 1975, vol. 79, N 11, p. 1045—1050.
103. *Tamir M., Levine R. D.* The multiphoton collisionless dissociation of polyatomic molecules: An intramolecular amplification mechanism.—*Chem. Phys. Lett.*, 1977, vol. 46, N 2, p. 208—214.
104. *Tardy D. C., Rabinovitch B. S.* Collisional energy transfer in thermal unimolecular systems. Dilution effects and falloff region.—*J. Chem. Phys.*, 1968, vol. 48, N 5, p. 1282—1301.
105. *Troe J.* Thermal dissociation and recombination of polyatomic molecules.—In: 15th Intern. Symp. on Combustion. Pittsburgh: The combustion institute, 1975, p. 667—680.
106. *Troe J.* Theory of thermal unimolecular reactions at low pressures. I. Solution of the master equation.—*J. Chem. Phys.*, 1977, vol. 66, N 11, p. 4745—4757.
107. *Troe J.* Theory of thermal unimolecular reactions at low pressures. II. Strong collision rate constants: Applications.—*J. Chem. Phys.*, 1977, vol. 66, N 11, p. 4758—4774.
108. *Troe J.* Predictive possibilities of unimolecular rate theory.—*J. Phys. Chem.*, 1979, vol. 83, N 1, p. 114—126.
109. *Vedeneev V. I., Voronin A. I., Teitelbaum M. A.* On the non-statistical character of chemically activated CHF_2Cl^* and CHF_3^* decomposition.—*Chem. Phys. Lett.*, 1975, vol. 34, N 1, p. 73—76.
110. *Waage E. V., Rabinovitch B. S.* Centrifugal effects in reaction rate theory.—*Chem. Rev.*, 1970, vol. 70, N 3, p. 377—387.
111. *Waage E. V., Rabinovitch B. S.* Simple and accurate approximation for the centrifugal factor in RRKM theory.—*J. Chem. Phys.*, 1970, vol. 52, N 11, p. 5581—5584; *Waage E. V., Rabinovitch B. S.* Erratum: Simple and accurate approximation for the centrifugal factor in RRKM theory.—*J. Chem. Phys.*, 1970, vol. 53, N 8, p. 3389.
112. *Whitten G. Z., Rabinovitch B. S.* Accurate and facile approximation for vibrational energy-level sums.—*J. Chem. Phys.*, 1963, vol. 38, N 10, p. 2466—2473.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

ДОКАЗАТЕЛЬСТВО НЕРАВЕНСТВА $y_0 > 1$

Учитывая (16.3), (16.20) и выражения (16.4а) для Λ_n , t_n , нетрудно показать, что при фиксированных значениях k_n и t_n

$$\frac{\partial f(y)}{\partial y} < 0. \quad (\text{П } 1.1)$$

Вследствие свойства (П 1.1) и очевидного неравенства $z_\Lambda < z^v$ для выполнения (16.22) достаточно

$$f(1) > 1. \quad (\text{П } 1.2)$$

Для доказательства (П 1.2) покажем сначала, что для реальных молекулярных осцилляторов величина $\Lambda_n \exp(-\Theta_n)$, определенная тождеством (16.4а), в точке $y = 1$ близка к единице при всех температурах и значениях m_n и с хорошей точностью представляется линейным приближением

$$\Lambda_n(1) e^{-\Theta_n} = 1 + (\bar{q} - q_1) \sum_{i=1}^n \frac{m_i}{\bar{q} + q_1(1 + \bar{q}) m_i}, \quad (\text{П } 1.3)$$

где $q_1 \equiv \bar{q} - k_0 z^v \sum_1^d n/k_n$ — значение q в точке $y = 1$. Максимальное значение $\Lambda_n(1) \exp(-\Theta_n)$ достигается при $n = d$ и при очень высоких температурах

$$1/\Theta_1 \simeq 10, \quad (\text{П } 1.4)$$

при которых относительно велика сильно зависящая от температуры величина $\bar{q} - q$. Оценивая максимум (П 1.3), учтем, что для нескольких нижних уровней ($n < \tilde{n}$, $\tilde{n} = 6 \div 10$) молекулярных осцилляторов приближенно выполняются соотношения (16.12) и что при $n > \tilde{n}$ числа m_n/m_1 и k_1/k_n намного меньше единицы. Поэтому при любых значениях m_1

$$\prod_1^d \left[1 + \frac{m_i}{\bar{q} + q_1(1 + \bar{q}) m_i} \right] < \left[1 + \frac{1}{q_1(1 + \bar{q})} \right]^{\tilde{n}}, \quad (\text{П } 1.5)$$

$$\bar{q} - q_1 < \tilde{n} \left(k_1 \sum_1^d \exp \Theta_n / k_n \right)^{-1}$$

и, кроме того,

$$\sum_1^d \frac{\exp \Theta_n}{k_n} > \frac{\exp \Theta_1}{k_1} \sum_1^{\tilde{n}} \left(\frac{1}{n} + \Theta_1 \right) > \frac{\exp \Theta_1}{k_1} \sum_1^{\tilde{n}} \left(\frac{1}{n} + \frac{\tilde{n}}{z^v} \right). \quad (\text{П } 1.6)$$

Сумма $\sum_1^{\tilde{n}} \frac{1}{n}$ слабо зависит от $\tilde{n}$ и при $\tilde{n} \geq 6$ не меньше 2,45.

Поэтому

$$\bar{\alpha} - \alpha_1 < \frac{\tilde{n}(z^v - 1)}{az^v + \tilde{n}}, \quad a = 2,45. \quad (\text{П } 1.7)$$

Подставляя (П 1.5) и (П 1.7) в выражение (16.4а) для Λ_d и учитывая, что $1 + \bar{q} \approx z^v$ и что при температурах, удовлетворяющих (П 1.4), справедливо неравенство $z^v > 10$, находим

$$\Lambda_d(1) \exp(-\Theta_d) < 1 + \frac{\tilde{n}}{a(z^v)^2} < \left(1 + \frac{1}{a\tilde{n}}\right)^{\tilde{n}} < \exp(1/a). \quad (\text{П } 1.8)$$

Таким образом, даже при очень высоких температурах [см. соотношение (П 1.4)] и при $m_1 \gg 1$ величина $\Lambda_d(1) \exp(-\Theta_d)$ заключена между единицей и $\exp(1/a)$ и, следовательно, максимальная погрешность линейного приближения (П 1.3) не превышает

$$\left[\exp(1/a) - 1 - \frac{1}{a} \right] \exp(-1/a) \simeq 5\%.$$

Заменяя в (16.20) все $\Lambda_n \exp(-\Theta_n)$ на $\Lambda_d \exp(-\Theta_d)$ и используя (П 1.3), приходим к неравенству

$$f(1) > [1 - (1 + q_1)\chi]^{-1} \left[1 + (\bar{q} - q_1) \sum_1^d \frac{m_i}{\bar{q} + q_1(1 + \bar{q})m_i} \right]^{-1},$$

$$\chi \equiv \sum_1^d \frac{\exp \Theta_n m_n}{k_n t_n(1)} / \sum_1^d \frac{\exp \Theta_n}{k_n},$$

$$t_n(1) \equiv 1 + m_n(1 + q_1).$$

Отсюда следует, что неравенство (П 1.2) справедливо, если

$$(1 + q_1) \sum_1^d \frac{\exp \Theta_n m_n}{k_n t_n(1)} > \sum_1^d \frac{n}{k_n t_n(1)} \sum_1^d \frac{m_i}{\bar{q} + q_1(1 + \bar{q})m_i}. \quad (\text{П } 1.9)$$

Учитывая (П 1.7) и отмеченные при выводе (П 1.5) свойства m_n и k_n , можно показать, что для удовлетворения неравенства (П 1.9) достаточно

$$\sum_1^{\tilde{n}} \frac{\exp \Theta_{n-1}}{n} > \left(\frac{\tilde{n}}{z^v} \right) \frac{az^v + \tilde{n}}{az^v}. \quad (\text{П } 1.10)$$

При температурах, удовлетворяющих (П 1.4), для доказательства (П 1.10) достаточно воспользоваться разложением суммы (П 1.6). При более низких температурах в справедливости неравенства (П 1.10) нетрудно убедиться путем элементарных оценок.

Приложение 2

ВЫЧИСЛЕНИЕ КОНСТАНТ СКОРОСТИ СПОНТАННОГО РАСПАДА $k(\varepsilon, M)$, $k(\varepsilon), k(\varepsilon_{cr}, M_{23})$

Для вычисления $k(\varepsilon, M)$ введем в рассмотрение интеграл $N(\varepsilon, M)$ по переменным M_1^+, M_2^+, M_3^+ , E (здесь M_i^+ — проекции момента на оси активированной молекулы¹), просуммированный по числу квантовых колебательных состояний активированной молекулы и отвечающий всем значениям полной внутренней энергии и момента, которые не превышают соответственно ε и M^2 :

$$N(\varepsilon, M) = 8 \int_0^M dM_1 \int_0^Q dM_2 \int_0^{\sqrt{Q^2 - M_2^2}} dM_3 \int_{\max[\varepsilon - \varepsilon_r^+, 0]}^{\max[\varepsilon - \varepsilon_r^+, 0]} f(\varepsilon - E - \varepsilon_r^+) dE, \quad (П\ 2.1)$$

$$Q = \sqrt{M^2 - M_1^2}, \quad \varepsilon_r^+ = \sum_{i=1}^3 \frac{M_i^2}{2I_i^+}, \quad \varepsilon_{23}^+ = \varepsilon_r^+ - \frac{M_1^2}{2I_1^+},$$

$f(y) \equiv W_{vr}^+(y)$ — число колебательных состояний (и состояний внутренних вращений) активированной молекулы (исключая координату реакции) с энергией, не превышающей y . Отметим, что $f(y) = 0$ при $y < 0$. (П 2.2)

Состояния со значением M , которым соответствует вращательная энергия, большая, чем ε , автоматически исключаются из (П 2.1) вследствие (П 2.2).

Числитель (29.5) удобно рассматривать как поток состояний со значениями ε и M , заключенными в некотором малом интервале $\Delta\varepsilon\Delta M$, через критическую поверхность. Согласно (29.7), этот поток равен

$$\frac{8\pi^2}{h^4} \Delta N, \quad (П\ 2.3)$$

где при квазинепрерывном описании распределения колебательной энергии

$$\Delta N = \left(\frac{\partial^2 N}{\partial \varepsilon \partial M} \right) \Delta \varepsilon \Delta M. \quad (П\ 2.4)$$

¹ В дальнейших выкладках проекции M_i^+ обозначаются так же, как и проекции момента на оси активной молекулы, т. е. без индекса «+». Это не приведет к недоразумению, поскольку все проекции момента будут иметь лишь смысл переменных интегрирования.

² В $N(\varepsilon, M)$ не включено интегрирование по координатам (углам), сопряженным M_i , поскольку такое интегрирование уже выполнено при вычислении потока (29.7).

Для более точного подсчета ΔN нужно принять во внимание дискретность колебательного спектра активированной молекулы и $\partial^2 N / \partial \varepsilon \partial M$ следует заменить на $\Delta (\partial N / \partial M) \Delta \varepsilon$.

Дифференцирование (П 2.1) по M и вычисление приращения по ε дает

$$\frac{\Delta N}{\Delta M \Delta \varepsilon} = 8M \int_0^{M_1} dM_1 \int_0^Q \frac{f[\min(\varepsilon - D - \delta(Q) - M_1^2/2I_1^+, \varepsilon - \varepsilon_M^+)]}{V\sqrt{Q^2 - M_2^2}} dM_2, \quad (\text{П } 2.5)$$

$$\varepsilon_M^+ \equiv \frac{M^2}{2I_3^+} + \frac{M_1^2}{2} \left(\frac{1}{I_1^+} - \frac{1}{I_3^+} \right) + \frac{M_2^2}{2} \left(\frac{1}{I_2^+} - \frac{1}{I_3^+} \right).$$

В качестве знаменателя в (29.5) следует подставить число состояний ΔG активной молекулы в том же интервале $\Delta \varepsilon \Delta M$. Число $G(\varepsilon, M)$ всех состояний активной молекулы с энергиями и моментами, не превышающими соответственно ε и M , определяется следующим интегралом:

$$G(\varepsilon, M) = \frac{8}{\pi \hbar^3} \int_0^M dM_1 \int_0^Q dM_2 \int_0^{\sqrt{Q^2 - M_2^2}} dM_3 \int_0^{\varepsilon - \varepsilon_r} \omega(x) dx, \quad (\text{П } 2.6)$$

где $\varepsilon_r = \Sigma M_i^2 / 2I_i$, $\omega(x)$ — плотность колебательных состояний (и состояний внутренних вращений) активной молекулы. Отметим, что $\omega(x) = 0$ при $x < 0$. Этим свойством функции $\omega(x)$ обеспечивается исключение из числа $G(\varepsilon, M)$ состояний, в которых вращательная энергия превышала бы полную. Искомое число ΔG связано с (П 2.6) соотношением

$$\Delta G = (\partial^2 G / \partial \varepsilon \partial M) \Delta \varepsilon \Delta M. \quad (\text{П } 2.7)$$

Дифференцируя (П 2.6) по M и ε , находим

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon \partial M} = \frac{8M}{\pi \hbar^3} \int_0^M dM_1 \int_0^Q \frac{\omega(\varepsilon - \varepsilon_M)}{V\sqrt{Q^2 - M_2^2}} dM_2, \quad (\text{П } 2.8)$$

$$\varepsilon_M = \frac{M^2}{2I_3} + \frac{M_1^2}{2} \left(\frac{1}{I_1} - \frac{1}{I_3} \right) + \frac{M_2^2}{2} \left(\frac{1}{I_2} - \frac{1}{I_3} \right).$$

Подставляя (П 2.5) в (П 2.4), (П 2.3) и (П 2.8) в (П 2.7) и затем полученные выражения — соответственно в числитель и знаменатель (29.5), находим

$$k(\varepsilon, M) = L^+ A / \hbar B,$$

$$A \equiv \int_0^M dM_1 \int_0^Q \frac{f[\min(\varepsilon - D - \delta(Q) - M_1^2/2I_1^+, \varepsilon - \varepsilon_M^+)]}{V\sqrt{Q^2 - M_2^2}} dM_2,$$

$$B \equiv \int_0^M dM_1 \int_0^Q \frac{\omega(\varepsilon - \varepsilon_M)}{V\sqrt{Q^2 - M_2^2}} dM_2.$$

При вычислении $k(\epsilon)$ числитель (18.3) аналогично (П 2.3) представляется в виде

$$\frac{8\pi^2}{h^4} \Delta N(\epsilon), \quad (\text{П } 2.9)$$

где $N(\epsilon) \equiv N(\epsilon, M_m)$ определено формулой (П 2.1), в которую в качестве M следует подставить

$$M_m \equiv \sqrt{2I_{\max}^+ \epsilon}, \quad (\text{П } 2.10)$$

$I_{\max}^+$ — максимальный из трех моментов инерции активированной молекулы. Дифференцируя (П 2.1) с учетом (П 2.10), получаем

$$\begin{aligned} \frac{dN(\epsilon)}{d\epsilon} = 8 \int_0^{M_m} dM_1 \int_0^{Q_m} dM_2 \int_0^{\sqrt{Q_m^2 - M_2^2}} f[\min(\epsilon - D - \delta(M_{23}) - \\ - \epsilon_1^+, \epsilon - \epsilon_r^+)] dM_3, \end{aligned} \quad (\text{П } 2.11)$$

$$Q_m \equiv \sqrt{M_m^2 - M_1^2}, \quad \epsilon_1^+ \equiv \frac{M_1^2}{2I_1^+}.$$

Знаменатель (19.3) выражается через плотность состояний активной молекулы $\Omega(\epsilon)$ в виде

$$\Omega(\epsilon) \Delta \epsilon. \quad (\text{П } 2.12)$$

Подстановка (П 2.9) с учетом (П 2.11) в числитель (19.3) и (П 2.12) — в знаменатель (19.3) дает

$$k(\epsilon) = L^+ S(\epsilon) / h \Omega(\epsilon), \quad (\text{П } 2.13)$$

$$\begin{aligned} S(\epsilon) = \frac{8}{\pi h^3} \int_0^{M_m} dM_1 \int_0^{Q_m} dM_2 \int_0^{\sqrt{Q_m^2 - M_2^2}} f[\min(\epsilon - D - \delta(M_{23}) - \\ - \epsilon_1^+, \epsilon - \epsilon_r^+)] dM_3. \end{aligned} \quad (\text{П } 2.14)$$

Элемент $8\pi^{-1}h^{-3} |dM_1 dM_2 dM_3|$ представляет собой квазиклассический дифференциал числа всех состояний для трехмерных вращений, заключенных в интервале $|dM_1 dM_2 dM_3|$. Поэтому $S(\epsilon)$ представляет собой число всех колебательно-вращательных состояний активированной молекулы (исключая координату реакции) с энергией, не большей ϵ . Выражения для $\Omega(\epsilon)$ в различных приближениях приведены в § 20, 21 и в монографии [54].

Для вычисления константы скорости спонтанного распада активной молекулы, находящейся (как целое) в одном определенном вращательном состоянии при заданной суммарной энергии ϵ колебаний и внутренних вращений, следует опустить интегрирование (П 2.14) по $8dM_1 dM_2 dM_3 / \pi h^3$, а в знаменатель (П 2.13) вместо $\Omega(\epsilon)$ подставить плотность колебательных состояний и со-

стояний внутренних вращений активной молекулы $\omega(\epsilon)$. Это дает

$$k(\epsilon_{vr}, M_{23}) = \frac{L^+ f [\min(\epsilon^+ - D + \epsilon_{23}^+ - \delta(M_{23}), \epsilon^+)]}{h\omega(\epsilon)}. \quad (\text{П } 2.15)$$

Здесь ϵ^+ — колебательная энергия активированной молекулы (включая координату реакции). При не очень больших вращательных энергиях из (П 2.15) следует

$$k(\epsilon_{vr}, M_{23}) = \frac{L^+ f [\epsilon^+ - D + \epsilon_{23} - \delta(M_{23})]}{h\omega(\epsilon)}. \quad (\text{П } 2.16)$$

В приближении двумерных вращений ($I_1 = 0$, $I_2 = I_3$) имеем $\epsilon + \epsilon_{23} = \epsilon^+ + \epsilon_{23}^+ + D$. При этом после перехода от ϵ к новой переменной $\epsilon_v^+ \equiv \epsilon - D + \epsilon_{23} - \delta(M_{23})$ из (П 2.16) получается известная формула Маркуса—Райса (см. в [64] вариант формулы 1965 г.).

Приложение 3

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ВЫРАЖЕНИЯ (29.8) ДЛЯ k_∞

Подстановка (29.9) в (29.8) дает ¹

$$k_\infty = \frac{64\pi L^+}{h^4 z^v z^r} \sum_{vi} \exp\left(-\frac{\epsilon_{vi}}{kT}\right) \int_0^\infty \exp\left(-\frac{M_1^2}{2I_1^+ kT}\right) \Phi dM_1, \\ \Phi = \int_0^\infty \exp\left(-\frac{M_2^2}{2I_2^+ kT}\right) dM_2 \int_0^\infty \exp\left(-\frac{M_3^2}{2I_3^+ kT}\right) \times \\ \times dM_3 \int_{\max[D - \epsilon_{23}^+ + \delta(M_{23}), 0]}^\infty \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dE. \quad (\text{П } 3.1)$$

Все интегралы (П 3.1) не зависят от колебательного состояния v , а интегралы по M_2 и M_3 не зависят от M_1 . Поэтому k_∞ выражается в виде

$$k_\infty = \frac{16\pi}{h^3} \frac{L^+ z_{vi}^+ (z_1^r)^+}{z^v z^r} \Phi, \quad (\text{П } 3.2)$$

где z_{vi}^+ и $(z_1^r)^+$ определены в пояснении к формуле (29.10).

Область фазового пространства, которому в Φ соответствует нулевой нижний предел интегрирования по E , вносит при $\delta \gg 1$ относительно малый вклад в k_∞ (мала вероятность сосредоточения энергии $D + \delta(M_{23})$ на двух вращательных степенях свободы активной молекулы). Следовательно, не внося существенной погрешности в дальнейшие вычисления (но значительно упрощая их), можно несколько изменить предел интегрирования по E в Φ так,

¹ Здесь, как и в Приложении 2, у переменных интегрирования M_1^+ , M_2^+ , M_3^+ опущен индекс «+».

чтобы он зависел не от проекций M_2 и M_3 по отдельности, а от $M_{23} \equiv \sqrt{M_2^2 + M_3^2}$. Это можно сделать различными способами. Термодинамически наиболее вероятные значения M_2 и M_3 соответствуют равенству

$$\frac{M_2^2}{I_2^+} = \frac{M_3^2}{I_3^+}. \quad (\text{П } 3.3)$$

Соотношение (П 3.3) можно использовать для того, чтобы рассматриваемую процедуру изменения предела интегрирования сделать однозначной. При условии (П 3.3) имеем

$$\frac{M_2^2}{I_2^+} + \frac{M_3^2}{I_3^+} = \frac{2M_{23}^2}{(I_2^+ + I_3^+)} \quad (\text{П } 3.4)$$

и нижний предел интегрирования Φ по E выражается в виде

$$\max \left[D - \frac{M_{23}^2}{I_1^+ + I_2^+} + \delta(M_{23}), 0 \right]. \quad (\text{П } 3.5)$$

Вычисляя интеграл по E в Φ , имеем, согласно (П 3.2),

$$k_\infty = \frac{kT}{\hbar} \frac{L^+ z_{vi}^+ (z_1^+)^+ z_{23}^r}{z^v z^r} \exp(-\delta), \quad (\text{П } 3.6)$$

$$z_{23}^r = \frac{4}{\pi \hbar^2} \left[\iint_{0 \leq M_{23} \leq M_0} \exp \frac{\delta(M_{23})}{kT} dM_2 dM_3 + \right. \\ \left. + \exp \delta \iint_{M_{23} > M_0} \exp \left(-\frac{\varepsilon_{23}^+}{kT} \right) dM_2 dM_3 \right], \quad (\text{П } 3.7)$$

где M_0 в соответствии с (П 3.5) определено уравнением (29.12).

Интегрирование (П 3.7) по области $M_{23} > M_0$ вносит относительно малый вклад в z_{23}^r , и его достаточно выполнить в приближении (П 3.4). При подстановке (П 3.4) в интеграл (П 3.7) по области $M_{23} > M_0$ с учетом (29.12) после несложных вычислений следует искомое выражение (29.11).

Приложение 4

ВЫЧИСЛЕНИЕ СУММЫ (31.11)

При $T_2 \gg T_1$ основной вклад в сумму (31.11) вносит область энергий ε_1 , достаточно малых для того, чтобы $\Omega_r(\varepsilon^* - \varepsilon_1)$ выразить в приближении (31.13), из которого при

$$\varepsilon_1 < (\varepsilon^* + \varepsilon_{02})/2 (f_2 - 1) \quad (\text{П } 4.1)$$

с погрешностью в несколько процентов следует

$$\Omega_2(\varepsilon^* - \varepsilon_1) = \Omega_2(\varepsilon^*) \exp(-\xi \varepsilon_1), \quad \xi \equiv \frac{f_2 - 1}{\varepsilon^* + \varepsilon_{02}}. \quad (\text{П } 4.2)$$

Экспоненциальное представление (П 4.2) существенно упрощает вычисление суммы (31.11). Это представление можно использовать и без ограничения (П 4.1), если коэффициент в показателе экспоненты определить так, чтобы в окрестности $\varepsilon_1 = \varepsilon_{\max}$ максимального значения функции, стоящей под знаком суммы (31.11), равенство (П 4.2) было почти точным. Для этого должно быть

$$\xi = -\frac{a(f_2 - 1)}{\varepsilon_{\max}} \ln \left[1 - \frac{\varepsilon_{\max}}{\varepsilon^* + \varepsilon_{02}} \right]. \quad (\text{П } 4.3)$$

Значение коэффициента a (близкого к единице; при $a = 1$ равенство (П 4.2) выполняется точно в самой точке максимума) следует подобрать так, чтобы свести к минимуму погрешность приближенного вычисления суммы (31.11) там, где эта погрешность при $a = 1$ велика. Вычислим сначала x^* и $k(T, T_1, T_2)/k(T)$, считая ξ заданным и оставив пока значения $\varepsilon_{\max}$ и a неопределенными (см. ниже).

Сумма (31.11) после подстановки в нее (31.9) и (П 1.2) приобретает вид

$$x^* = \frac{\Omega_2(\varepsilon^*) \exp(-\varepsilon^*/kT_2)}{\Omega(\varepsilon^*) z_1(T_1) z_2(T_2)} \sum_{\varepsilon_1=0}^{\varepsilon^*} \Omega_1(\varepsilon_1) \exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{kT^+}\right) \Delta\varepsilon_1, \quad (\text{П } 4.4)$$

где T^+ определено формулой (31.15). Замечая, что сумма от 0 до ε^* равна разности сумм от 0 до ∞ и от ε^* до ∞ , используя при $\varepsilon_1 > \varepsilon^*$ выражение (31.13) для $\Omega_1(\varepsilon_1)$ и заменяя сумму от ε^* до ∞ интегралом, находим

$$\sum_{\varepsilon_1=0}^{\varepsilon^*} \Omega_1(\varepsilon_1) \exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{kT^+}\right) \Delta\varepsilon_1 = z_1(T^+) - W_1(T^+), \quad (\text{П } 4.5)$$

где $W_1(T^+)$ определено тождеством (31.18). Подстановка (П 4.5) в (П 4.4) приводит к искомому результату (31.14).

Определим параметры $\varepsilon_{\max}$ и a . Точку $\varepsilon_{\max}$ можно найти приближенно, отождествив ее с точкой максимального значения функции

$$y = (\varepsilon_1 + \varepsilon_{01})^{f_1-1} (\varepsilon^* + \varepsilon_{02} - \varepsilon_1)^{f_2-1} \exp(-\beta\varepsilon_2), \quad (\text{П } 4.6)$$

которая с точностью до постоянного множителя получается под знаком суммы (31.11) при подстановке в (31.11) выражений (31.9) и (31.13). Такая аппроксимация $\varepsilon_{\max}$ не приводит к большой погрешности вычисления (31.11). Действительно, если точное значение $\varepsilon_{\max}$ порядка ε^* (малые разности $T_2 - T_1$), то для подсчета (31.11) приближение (31.13) применимо не в меньшей мере, чем оно применимо для плотности уровней $\Omega(\varepsilon^*)$ всей системы, и, следовательно, функция (П 4.6) близка к точной. Если же $\varepsilon_{\max} \ll \varepsilon^*$ (большие разности $T_2 - T_1$), то даже большая погрешность $\varepsilon_{\max}$, которая может быть следствием малой точности приближения (31.13) для $\Omega_1(\varepsilon_1)$ в (П 4.6), допустима при вычислении

$\Omega_2(\varepsilon^* - \varepsilon_1)$ по формулам (П 4.2) и (П 4.3), поскольку в этом случае ξ очень слабо зависит от $\varepsilon_{\max}$, и, кроме того, в области существенного вклада в (31.11) плотность уровней $\Omega_2(\varepsilon^* - \varepsilon_1)$ близка к величине $\Omega_2(\varepsilon^*)$, не зависящей от ε_1 .

Искомое приближенное значение $\varepsilon_{\max}$ равно меньшему из корней квадратного уравнения, к которому сводится условие экстремума $dy/d\varepsilon_1 = 0$, если этот корень положителен. В противном случае функция (П 4.6) максимальна на нижнем пределе суммирования (31.11) и $\varepsilon_{\max} = 0$. Полученное таким путем полное решение для $\varepsilon_{\max}$ выражено в виде (31.17).

Погрешность вычисления суммы (31.11) с использованием приближения (П 4.2), (П 4.3) при фиксированных значениях f_1 и f_2 максимальна, если $T_1 = T_2$ и $\varepsilon_{01} = \varepsilon_{02} = 0$, так как в этом случае максимальны отношения $\varepsilon_{\max}/(\varepsilon^* + \varepsilon_{02})$ и погрешность приближения (П 4.2). Поэтому параметр a в формуле (П 4.3) нужно выбрать так, чтобы именно в этом случае свести к минимуму погрешность вычисления суммы (31.11). Задача существенно упрощается вследствие того, что в рассматриваемом случае сумма (31.11) после замены ее интегралом легко вычисляется точно: получающийся при этом интеграл сводится к виду

$$\int_0^1 x^{f_1-1} (1-x)^{f_2-1} dx \equiv \frac{\Gamma(f_1) \Gamma(f_2)}{\Gamma(f_1 + f_2)}. \quad (\text{П } 4.7)$$

Сравнение интегралов (П 4.7) и их приближенных выражений

$$\int_0^1 x^{f_1-1} \exp(-\xi x) dx \equiv \xi^{-f_1} [\Gamma(f_1) - \Gamma(f_1, \xi)], \quad (\text{П } 4.8)$$

в которых ξ определено формулой (П 4.3), где в данном случае $\varepsilon_{\max} = (f_1 - 1)\varepsilon^*/(f_1 + f_2 - 2)$, показало, что при $a = 1,13$ погрешность приближения (П 4.8) для всех значений f_1 и f_2 , заключенных в пределах от 1 до 10, не превышает 20%. Это дает основание полагать, что при $T_2 \geq T_1$ и реальных значениях ε_{01} и ε_{02} погрешность выражений (31.14)–(31.20) тоже не превышает 20% и в среднем должна быть значительно меньше. Выборочные численные расчеты суммы (31.11) для ряда неравных температур T_1 и T_2 (но при $\varepsilon_{01} = \varepsilon_{02} = 0$) подтвердили эту оценку.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ОСНОВНЫЕ УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ	7

Часть первая

ДИССОЦИАЦИЯ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Глава I. Диссоциация двухатомных молекул в инертной среде . . .	9
§ 1. Константа скорости диссоциации. Общая постановка задачи	9
§ 2. Вероятности и константы скорости колебательных переходов	13
§ 3. Константа скорости диссоциации. Равновесная теория . .	17
§ 4. Модель одноквантового ступенчатого возбуждения (лестничное приближение)	18
Случай $\mu/m \cong 1$. Константа скорости диссоциации при низких температурах	22
Случай $\mu/m \cong 1$. Константа скорости диссоциации при высоких температурах	23
§ 5. Учет вращательной энергии в рамках лестничного приближения	25
§ 6. Самосогласованный метод вычисления вклада «вращательной» и «колебательной» диссоциации в константу скорости реакции. Учет притяжения молекул	27
§ 7. Случай $\mu/m \ll 1$. Диффузионное приближение	38
§ 8. Вклад электронно-возбужденных состояний в константу скорости диссоциации	39
§ 9. Константа скорости рекомбинации	42
Глава II. Диссоциация двухатомных молекул в среде молекулярного газа	44
§ 10. Колебательно-колебательные переходы	44
§ 11. Квазиравновесное распределение колебательной энергии. Граница квазиравновесного распределения	46
§ 12. Двухтемпературная константа скорости диссоциации . .	53
§ 13. Взаимосвязь процессов колебательной релаксации и диссоциации	55
§ 14. Диссоциация в ударной волне	59
Зона колебательной и химической релаксации	59
Период индукции для реакции диссоциации	63

§ 15. Диссоциация, стимулированная резонансным ИК-излучением лазера	64
§ 16. Влияние обмена колебательными квантами на скорость диссоциации	69
Уравнения, определяющие константу скорости диссоциации и стационарное число колебательных квантов	70
Гармонический осциллятор	73
Ангармонический осциллятор	74
Глава III. Экспериментальные данные о диссоциации двухатомных молекул и сравнение с теорией	76
§ 17. Экспериментальные данные	76
§ 18. Сравнение экспериментальных данных с расчетами	80
Диссоциация в инертной среде	80
Диссоциация в среде собственного газа	84
Литература	86

Часть вторая

РЕАКЦИИ РАСПАДА МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Глава IV. Общие положения статистической теории. Число и плотность состояний	92
§ 19. Константа скорости мономолекулярного распада. Статистическая постановка задачи	92
§ 20. Число и плотность состояний	96
§ 21. Полное число и полная плотность состояний	103
Глава V. Удельная константа скорости спонтанного распада и предел высоких давлений	105
§ 22. Удельная константа скорости спонтанного распада	105
Модель жесткого комплекса	107
Модель разрыхленного комплекса	108
§ 23. Предел высоких давлений	110
Глава VI. Активация молекул. Функция распределения и константа скорости мономолекулярного распада при низких давлениях	112
§ 24. Модель сильных столкновений	112
§ 25. Другие модели активации типа сильных столкновений	116
Активация путем образования статистического комплекса молекула + частица среды	116
Лестничное приближение	119
§ 26. Диффузионное приближение. Уравнение Фоккера—Планка	122
§ 27. Экспоненциальная модель активации	124
§ 28. Константа скорости мономолекулярного распада в переходной области давлений	126

Глава VII. Ограничения статистической теории, связанные с сохранением вращательного момента при спонтанном распаде	128
§ 29. Роль вращений в кинетике мономолекулярного распада при высоких давлениях	129
§ 30. Роль вращений в кинетике мономолекулярного распада при низких давлениях	137
Глава VIII. Кинетика мономолекулярного распада в неравновесных условиях	142
§ 31. Константа скорости мономолекулярного распада при неравновесном распределении энергии в среде или по внутренним степеням свободы реагирующей молекулы	142
Мономолекулярный распад в двухтемпературной среде	143
Мономолекулярный распад при неравновесном распределении энергии по внутренним степеням свободы молекулы	146
§ 32. Мономолекулярный распад в ударной волне	150
Квазистационарная стадия реакции	150
Период индукции для реакции мономолекулярного распада	153
§ 33. Мономолекулярный распад, стимулированный резонансным ИК-излучением лазера	154
§ 34. Химическая активация	163
Глава IX. Дополнительные вопросы теории мономолекулярного распада. Экспериментальные данные о распаде многоатомных молекул и сравнение с теорией	168
§ 35. Мономолекулярный распад при активации на стенке	168
Модель активации и средняя функция распределения	169
Константа скорости мономолекулярного распада	173
§ 36. Реакция с изменением спина	174
§ 37. Статистическая теория мономолекулярного распада и экспериментальные данные	182
Лимитирующее влияние колебательной релаксации.	187
О возможности экспериментальной проверки основных положений статистической теории	188
Глава X. Связь констант скорости прямого и обратного направлений реакции	190
§ 38. Связь констант скорости прямого и обратного направлений реакции в термодинамически равновесной среде	190
Одноступенчатая реакция	192
Многоступенчатая реакция	193
Общий случай многоступенчатой реакции	196
Диффузионное приближение	198

§ 39. Связь констант скорости прямого и обратного направлений реакции в неравновесной среде	198
Двухтемпературный газ	198
Влияние нарушения распределения Максвелла на отношение констант скорости прямого и обратного направлений реакции	200
Литература	203
Приложение 1. Доказательство неравенства $y_0 > 1$	209
Приложение 2. Вычисление констант скорости спонтанного распада $k(\varepsilon, M)$, $k(\varepsilon)$, $k(\varepsilon_{gr}, M_{23})$	211
Приложение 3. Преобразование выражения (29.8) для k_∞	214
Приложение 4. Вычисление суммы (31.11)	215

Николай Михайлович Кузнецов

КИНЕТИКА
МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
РЕАКЦИЙ

*Утверждено к печати
Ордена Ленина Институтом химической физики
Академии наук СССР*

Редактор *И. Д. Казаринова*
Художник *И. Е. Сайко*
Художественный редактор *Н. Н. Власик*
Технические редакторы
Л. И. Куртиянова, Т. С. Жарикова
Корректоры *Н. М. Вселюбская, В. Г. Петрова*

ИБ № 24395

Сдано в набор 25.10.81. Подписано к печати 23.06.82
Т-04365. Формат 60×90¹/₁₆. Бумага офсетная № 2
Гарнитура обыкновенная. Печать высокая
Усл. печ. л. 14. Усл. кр. отт. 14,25. Уч.-изд. л. 14,6. Тираж 1700 экз.
Тип. зак. 1153. Цена 2 руб.

Издательство «Наука»
117864, ГСП-7, Москва, В-485, Профсоюзная ул., 90
2-я типография издательства «Наука»
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер.. 10

ИСПРАВЛЕНО
ОПЕЧАТКИ И ИСПРАВЛЕНИЯ

стр.	строка	напечатано	должно быть
70	Формула (16.2)	$k_{n-1}^{1,0}$	$k_{n-1, n}^{1,0}$
79	6 св.	n	$, n$
132	1 сн.	вычислений	вычисления
140	9 св.	h_v	η_v
149	числитель форму- лы (31.20)	$\tilde{z}_2^v(T)$	$\tilde{z}_2^v(T_2)$
153	18 сн.	воднокомпонентном	в однокомпонентном
163	3 св.	$\geq$	$\geq$
190	21, 22 св.	или, в более об- щем случае,	или в более общем случае
211	5 св.	$k(\epsilon M)$	$k(\epsilon, M)$