

СКОРОСТЬ КОНЦЕРТНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Е.С. Брагина, студент, Е.С. Савин, доцент

кафедра Высшей и прикладной математики МИТХТ им. М.В. Ломоносова,

Москва, 119571 Россия

e-mail: sneb66@rambler.ru

В адиабатическом приближении сделана оценка скорости прямых и синхронных переходов атомных ядер между различными положениями равновесия при низких температурах. Получены условия эффективности концертных переходов по сравнению с прямыми переходами.

Ключевые слова: химическая кинетика, низкая температура, квантовая статистика, матрица плотности.

Изучение химических реакций при низких температурах представляет интерес по многим причинам, как с практической, так и с научной точки зрения. Практический интерес заключается, в частности, в получении новых веществ с заранее заданными свойствами. Одной из сторон научного интереса является изучение возможности протекания химических реакций в межзвездном пространстве, температура которого чрезвычайно низка ($T \rightarrow 0$). Если экстраполировать на низкие температуры закон Аррениуса, то согласно ему химические реакции протекали бы крайне медленно и достаточное количество сложных молекул (имеются сведения, что в космическом пространстве возможно образование полимеров формальдегида – полиоксиметилена, полисахаридов и др.) накопились бы за времена, превосходящие время существования Земли.

Рассмотрим химические реакции, происходящие в твердой фазе. В адиабатическом приближении общепринятое описание элементарного акта химической реакции заключается в исследовании движения системы атомов по поверхности потенциальной энергии. Обычно считают, что путь реакции проходит через седловидную точку потенциального барьера, высота которой, называемая энергией активации, определяет скорость реакции. Одной из целей расчетов констант скоростей химических реакций является установление корреляции между динамическими особенностями реакции и спецификой поверхности потенциальной энергии.

Предположим, что ядра движутся классически (область высоких температур), и вплоть до барьера их потенциал соответствует гармоническому:

$$U_r(x_1, \dots, x_n) = \frac{1}{2} \sum_{j,i} \Phi_{ij} x_i x_j \quad (1)$$

Φ_{ij} – силовые постоянные, x_j – колебательная координата с номером j . То есть мы считаем, что точная потенциальная функция $U(x_1, \dots, x_n)$ близка к (1) в n -мерном объеме,

ограниченном гиперповерхностью S , определяющей геометрию потенциального барьера; значения $U(S)$ представляют высоту барьера для различных путей перехода, минимальное значение $U(S)$ определяет энергию активации. Если поверхность S есть гиперплоскость, уравнение которой $x_1 = a_1$, то аргументы, изложенные в книге Слейтера [1], приводят к закону Аррениуса. В данном случае химическая реакция происходит, если только одна колебательная координата достигает критического изменения (прямой переход).

Однако можно ожидать, что в определенных случаях наименьшему значению энергии активации химической реакции может отвечать поверхность S , существенно отличающаяся от гиперплоскости. Такая ситуация может возникать в тех случаях, когда осуществление реакции требует определенного «растяжения» (или «сжатия») нескольких колебательных координат (концертный переход):

$$x_1 \geq a_1, x_2 \geq a_2, \dots, x_n \geq a_n \quad (2)$$

Разумеется, меньшее значение энергии активации, отвечающее концертному механизму, не обязательно приводит к ускорению химической реакции, поскольку вероятность синхронного изменения нескольких колебательных координат падает с их ростом.

В рамках классической статистики в работе [2] решена задача сравнения скоростей химических реакций при концертном и прямом переходе, происходящих с различными (заданными) энергиями активации. Согласно [2] для числа переходов в единицу времени через потенциальный барьер, определяемый видом гиперповерхности S , получено выражение:

$$\nu = \int_S W(\vec{x}) d\vec{S} \int_{\vec{x} \cdot \vec{e}_s > 0} \dot{\vec{x}} W(\dot{\vec{x}}) d\dot{\vec{x}} \quad (3)$$

где $\vec{e}_s$ – единичный вектор, нормальный к поверхности S , $\vec{x}$ и $\dot{\vec{x}}$ – полный набор колебательных координат и скоростей, $W(\vec{x})$ и

$W(\dot{\vec{x}})$ – функции распределения координат и скоростей, причем $W(\vec{x}, \dot{\vec{x}}) = W(\vec{x})W(\dot{\vec{x}})$.

В настоящей работе рассматривается обобщение метода, развитого в [2], на область низких температур. Однако применить непосредственно формулу (3) к низким температурам неправомерно, поскольку необходимо учитывать квантовую статистику и возможность подбарьерного осуществления химической реакции в результате квантового туннелирования [3]. Оценка характеристик потенциальных барьеров по экспериментальным данным позволяет прийти к выводу о том, что в большинстве случаев имеем дело с высокими и широкими барьерами. Из-за этого, а также вследствие в ряде случаев большой массы туннелирующих частиц, для коэффициентов прозрачности получаются пренебрежимо малые значения. Поэтому рассматриваем такой класс химических реакций, в которых эффект квантового туннелирования можно не учитывать.

Трудность в обобщении подхода, предложенного в работе [2], состоит в следующем. В классическом случае тепловое равновесие описывается функцией распределения вероятностей $W(\vec{x}, \dot{\vec{x}})$, аргументами которой являются

колебательные координаты $\vec{x}$ и скорости $\dot{\vec{x}}$ системы. Эта функция позволяет вычислить среднюю (по ансамблю) скорость, с которой члены ансамбля переходят через потенциальный барьер (3).

В случае квантовой статистики тепловое равновесие обычно описывается матрицей плотности $M(x, x')$, в которой оба аргумента представляют координаты. Трудность при обобщении классического равновесного статистического подхода непосредственно выражается в потери аргументов импульса при описании ансамбля.

Преодолеть эту трудность можно, учитывая принятый в нашей модели гармонический вид потенциальной энергии взаимодействия ядер. В этом случае для нахождения квантовой функции распределения величин x и $\dot{x}$, равновесную в области исходных продуктов, можно использовать функцию Вигнера [4,5]:

$$W_B(x, p) = C \int \rho\left(x + \frac{\eta}{2}, x - \frac{\eta}{2}\right) e^{i\frac{p\eta}{\hbar}} d\eta \quad (4)$$

ρ – координатная матрица плотности осциллятора, отвечающая статистическому равновесию, определяется формулой [6]:

$$\rho(x_1, x_2) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \text{th} \frac{\hbar\omega}{2kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{m\omega(x_1+x_2)^2}{4\hbar} \text{th} \frac{\hbar\omega}{2kT} - \frac{m\omega(x_1-x_2)^2}{4\hbar} \text{cth} \frac{\hbar\omega}{2kT}} \quad (5)$$

Введем в этом выражении новые переменные $x = (x_1 + x_2)/2$ и $\eta = x_2 - x_1$, получим функцию $\rho\left(x + \frac{\eta}{2}, x - \frac{\eta}{2}\right)$, которую используем при интегрировании в (4). Получим:

$$W_B(x, p) = 2C \text{th} \frac{\hbar\omega}{2kT} e^{-\text{th} \frac{\hbar\omega}{2kT} \left(\frac{m\omega}{\hbar} x^2 + \frac{p^2}{\hbar m}\right)} \quad (6)$$

Постоянную C определим из условия нормировки

$$\iint W_B(x, p) dx dp = 1$$

и для функции распределения (6) получаем:

$$W_B(x, p) = \frac{1}{2\pi\sigma_x\sigma_p} e^{-\frac{x^2}{2\sigma_x^2} - \frac{p^2}{2\sigma_p^2}} \quad (7)$$

где

$$\sigma_x^2 = \frac{\hbar}{2m\omega} \text{cth} \frac{\hbar\omega}{2kT}, \sigma_p^2 = \frac{m\hbar\omega}{2} \text{cth} \frac{\hbar\omega}{2kT} \quad (8)$$

Из (8) вытекает, что параметры распределения должны быть связаны соотношением:

$$\sigma_x^2 \sigma_p^2 = \frac{\hbar^2}{4} \text{cth}^2 \frac{\hbar\omega}{2kT}, \quad (9)$$

так как $0 \leq T \leq \infty$, то отсюда следует, что $\sigma_x \sigma_p \geq \hbar/2$.

Согласно (7) функция $W_B(x, p)$ представляет совместное гауссовское распределение, в котором координата и импульс статистически независимы. Функция распределения $W_B(x, p)$ является положительной, с ее помощью можно вычислять средние значения от любых функций координаты и импульса. В частности, для среднего значения энергии осциллятора получим:

$$\langle E \rangle = \iint \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \right) W_B(x, p) dx dp = \frac{\hbar\omega}{2} \text{cth} \frac{\hbar\omega}{2kT},$$

что соответствует известному результату.

Пусть потенциальная энергия, связанная с рассматриваемыми колебательными координатами, в гармоническом приближении аддитивна:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \psi_j x_j^2 \quad (10)$$

(это не означает, что x_j – нормальные координаты, т.к. кинетическая энергия такой системы не имеет диагональной квадратичной формы импульсов $m_j \dot{x}_j$). Согласно (10) значения координат x_j статистически независимы.

Учитывая (7) и (10), для совместной функции распределения колебательных координат и импульсов получим

$$W_B(\vec{x}, \vec{p}) = W_{Bx}(\vec{x})W_{Bp}(\vec{p}), \quad (11)$$

где

$$W_{Bx}(x_1, x_2, \dots, x_n) = \prod_{j=1}^n \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{xj}} e^{-\frac{x_j^2}{2\sigma_{xj}^2}} \quad (12)$$

$$W_{Bp}(p_1, p_2, \dots, p_n) = \prod_{j=1}^n \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{pj}} e^{-\frac{p_j^2}{2\sigma_{pj}^2}}$$

Согласно формулам (10)–(12) колебательное движение всех ядер $\vec{x}(t)$ представляет многомерный случайный нормальный процесс [1, 2, 7]. Поток через элемент $d\vec{S}$ поверхности S равен

$$d\nu = W_{Bx}(\vec{x})\vec{p}d\vec{S}$$

Средний поток через $d\vec{S}$ в положительном направлении получим, усреднив эту величину по импульсам, при условии $\vec{p}\vec{n} > 0$, $\vec{n} = \vec{n}(\vec{x})$ – нормаль к поверхности S:

$$\overline{d\nu} = W_B(\vec{x})d\vec{S} \int_{\vec{p}\vec{n} > 0} \vec{p}W_B(\vec{p})d\vec{p}$$

Поэтому для потока через всю поверхность S (т.е. для интересующего нас числа переходов в единицу времени ν) находим:

$$\nu = \int_S W_B(\vec{x})d\vec{S} \int_{\vec{p}\vec{e}_S > 0} \vec{p}W_B(\vec{p})d\vec{p} \quad (13)$$

Пусть S – гиперплоскость, уравнение которой есть $x_1 = a_1$. Условие $\vec{p}\vec{e}_S > 0$ в этом случае означает $p_1 > 0$, а интеграл по S означает интегрирование по всем x_j , $j \neq 1$ при $x_1 = a_1$. После интегрирования в (13) по всем x_j , $j \neq 1$, получим

$$\nu = W_B(a_1) \int_0^\infty p_1 W_B(p_1) dp_1 = \nu_{01} e^{-\frac{a_1^2}{2\sigma_{x1}^2}} \quad (14)$$

где ν_{01} – характерная частота колебательной координаты x_1 , не зависящая от температуры и

равная

$$\nu_{01} = \frac{\sigma_{p1}}{2\pi\sigma_{x1}}$$

Критическое изменение координаты a_1 можно выразить через величину потенциального барьера, который, согласно (10), равен $U_1 = \psi_1 a_1^2 / 2$. Для числа переходов получим

$$\nu = \nu_{01} e^{-\frac{U_1}{\psi_1 \sigma_{x1}^2}} \quad (15)$$

В случае высоких температур $kT \gg \hbar\omega$, функция $\text{thz} \approx z$, величина $\sigma_{x1}^2 = kT / \psi_1$, и мы получаем выражение

$$\nu = \nu_{01} e^{-\frac{U_1}{kT}}, \quad (16)$$

совпадающее с формулами, полученными в [1, 2].

В случае низких температур $\hbar\omega \gg kT$ функция $\text{thz} \approx 1 - 2e^{-2z}$, и из (15) находим

$$\ln \frac{\nu}{\nu_{01}} \approx -\frac{2U_1}{\hbar\omega} \left(1 - 2e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \right)$$

При $T \rightarrow 0$ отсюда имеем

$$\nu = \nu_{01} e^{-\frac{2U_1}{\hbar\omega}} \quad (17)$$

Начиная с некоторой температуры скорость химической реакции практически перестает зависеть от температуры.

Определим соответствующую экспериментально наблюдаемую энергию активации E посредством соотношения

$$E = kT^2 \frac{d \ln \nu}{dT} = \frac{U_1}{ch^2 \frac{\hbar\omega}{2kT}} \quad (18)$$

При низких температурах ($T \rightarrow 0$)

$$E = 4U_1 e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \quad (19)$$

При высоких температурах ($kT \gg \hbar\omega$)

$$E = U_1 \left[1 - \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right)^2 \right] \quad (20)$$

Выражение (18) можно рассматривать как определяющее критическое изменение колебательной координаты $x_1 = a_1$. Согласно (18)–(20) энергия активации изменяется с температурой.

Сравним скорости $\nu_{\kappa\kappa}$ и $\nu_{\kappa\lambda}$ прямых переходов, полученных с применением квантовой и классической статистик. Пусть потенциальный барьер прямого перехода $U_1 \approx 5$ ккал/моль, частота колебаний связи $\omega = 10^{14} \text{ c}^{-1}$. На основании выражений (16) и (17) при $T = 50 \text{ K}$

$$\frac{V_{\kappa\theta}}{V_{\kappa\lambda}} = e^{\frac{U_1}{kT} \left(1 - \frac{2kT}{\hbar\omega}\right)} \approx 10^{18} \quad (21)$$

Используя (16) и (17), можно определить температуру, ниже которой необходимо использовать квантовую статистику:

$$T_* \approx \frac{\hbar\omega}{2k} \approx 300K \quad (22)$$

$$\nu = \sum_{k=1}^n \int_{a_1}^{\infty} dx_1 \dots \int_{a_{k-1}}^{\infty} dx_{k-1} \int_{a_{k+1}}^{\infty} dx_{k+1} \dots \int_{a_n}^{\infty} dx_n \int_{-\infty}^{\infty} dx_{n+1} \dots \int_{-\infty}^{\infty} dx_S \cdot W_{Bx}(x_1, \dots, x_{k-1}, a_k, \dots, x_{k+1}, \dots, x_S) \int_{p_k > 0}^{\infty} p_k W_B dp_1 \dots dp_S \quad (23)$$

При $a_k = a$ все слагаемые в сумме (23) одинаковы, а интегрирование по p дает

$$\int_{p_k=0}^{\infty} p_k W_B(p_1, \dots, p_S) d\vec{p} = \frac{\sigma_{p_k}}{\sqrt{2\pi}} \quad (24)$$

Учитывая статистическую независимость каждой из колебательных координат x_k , получим

$$\nu = \frac{1}{2^{n-1}} \sum_k \frac{\sigma_{p_k}}{\sqrt{2\pi}\sigma_{x_k}} e^{-\frac{a_k^2}{2\sigma_{x_k}^2}} \prod_{j \neq k} \left[1 - \Phi\left(\frac{a_j}{\sqrt{2}\sigma_{x_j}}\right) \right]. \quad (25)$$

Выражение (25) аналогично полученному в [2], однако в нашем случае величины σ_{x_k} , согласно (8), определены во всем температурном интервале. При $a_k = a$

$$\nu = \frac{n\nu_0}{2^{n-1}} e^{-\frac{a^2}{2\sigma_x^2}} \left[1 - \Phi\left(\frac{a}{\sqrt{2}\sigma_x}\right) \right]^{n-1}. \quad (26)$$

где $\Phi(z)$ – интеграл ошибок.

Определим высоту энергетического передела для концертного механизма, при условии что участвующие в переходе колебательные координаты обладают одинаковыми свойствами, в виде

$$U_k = n \frac{\psi a^2}{2} = nU', \quad (27)$$

U' – энергия активации одной связи.

Концертный переход эффективнее прямого перехода лишь в том случае, если он обладает меньшей энергией активации, т.е. $U_k < U_1$, или

$$n \frac{\psi a^2}{2} < \frac{\psi a_1^2}{2}.$$

Из этого условия следует, что должно быть $a < a_1 / \sqrt{n}$. При $a \geq a_1 / \sqrt{n}$ энергия активации $U_k \geq U_1$.

Пусть $a \gg \sigma_x$. Это означает, что

Таким образом, если S – гиперплоскость, то осуществление химической реакции требует растяжения лишь одной связи на величину, большую a_1 .

Применим теперь формулу (13) для решения сформулированной задачи, относящейся к синхронному механизму химических реакций. Согласно условиям (2), получим:

$$U_k > \frac{n\hbar\omega}{4} \text{cth} \frac{\hbar\omega}{2kT}$$

В этом случае для интеграла вероятности имеем $\Phi(z) \approx 1 - (\exp(-z^2)) / \sqrt{\pi} z$. Подставив это асимптотическое выражение в (26) получим

$$\nu = \frac{n\nu_0}{2^{n-1}} \left(\frac{\sigma_x^2 n \psi}{\pi U_k} \right)^{\frac{n-1}{2}} e^{-\frac{U_k}{\psi \sigma_x^2}}. \quad (28)$$

Предположение $a \gg \sigma_x$ означает, что критическое изменение каждой связи значительно больше, чем среднее квадратичное.

Энергия активации концертного перехода при $a \gg \sigma_x$

$$E = \frac{U_k}{ch^2 \frac{\hbar\omega}{2kT}} \left[1 + \frac{(n-1)\hbar\omega}{4U_k \text{th} \frac{\hbar\omega}{2kT}} \right].$$

В случае высоких температур ($kT \gg \hbar\omega$) из (28) находим

$$\nu = \frac{n\nu_0}{2^{n-1}} \left(\frac{n\hbar kT}{\pi U_k} \right)^{\frac{n-1}{2}} e^{-\frac{U_k}{kT}} \quad (U' \gg kT) \quad (29)$$

При низких температурах ($kT \ll \hbar\omega$) скорость реакции практически перестает зависеть от T :

$$\nu \approx \frac{n\nu_0}{2^{n-1}} \left(\frac{n\hbar\omega}{2\pi U_k} \right)^{\frac{n-1}{2}} e^{-\frac{2U_k}{\hbar\omega}} \quad \left(U' \gg \frac{\hbar\omega}{2} \right) \quad (30)$$

В противоположном случае, когда $a \ll \sigma_x$, функцию $\Phi(z)$ можно разложить в ряд:

$$\Phi(z) \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} z + \dots, \text{ и из (26) находим (принимая } n \gg 1):$$

$$\nu = \frac{n\nu_0}{2^{n-1}} e^{-\sqrt{\frac{4nU_k}{\pi\psi\sigma_x^2}}} \quad (31)$$

Энергия активации концертного перехода при $a \ll \sigma_x$

$$E = \left(\frac{n\hbar\omega U_k}{4\pi\hbar \frac{\hbar\omega}{2kT}} \right)^{1/2} \frac{1}{ch^2 \frac{\hbar\omega}{2kT}}$$

В случае высоких температур ($kT \gg \hbar\omega$) из (31) получим

$$\nu = \frac{n\nu_0}{2^{n-1}} e^{-\sqrt{\frac{4nU_k}{\pi kT}}} \quad (U' \ll kT) \quad (32)$$

При низких температурах ($kT \ll \hbar\omega$)

$$\nu = \frac{n\nu_0}{2^{n-1}} e^{-\sqrt{\frac{8nU_k}{\pi\hbar\omega}}} \quad \left(U' \ll \frac{\hbar\omega}{2} \right) \quad (33)$$

Если связи независимы, но различны, потенциальный барьер концертного механизма

$$U_k = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \psi_j a_j^2 = \sum_{j=1}^n U'_j, \quad (34)$$

где $U'_j = \frac{1}{2} \psi_j a_j^2$ – энергия активации каждой из n связей, синхронно участвующих в переходе. Используя (34), частоту концертных переходов можно представить через энергию активации отдельных связей

$$\nu = \frac{1}{2^{n-1}} \sum_{k=1}^n \nu_{0k} e^{-\frac{U'_k}{\psi_k \sigma_{x_k}^2}} \prod_{j \neq k} \left[1 - \Phi \left(\sqrt{\frac{U'_j}{\psi_j \sigma_{x_j}^2}} \right) \right] \quad (35)$$

здесь ν_{0k} – характерная колебательная частота k -ой связи. Пользуясь асимптотикой функции

$\Phi(z)$ и ее разложением в ряд, а также представлением величин σ_{x_j} в различных температурных интервалах, легко получить выражения, аналогичные (29)–(33), через энергии активации отдельных независимых, но различных связей.

Сравнение скоростей прямых и концертных переходов при высоких температурах было сделано в [2]. В нашем случае при низких температурах сравнение формул (30), (33) с выражением (17) показывает что, при конкретном значении энергии активации концертного перехода U_k частота перехода ν падает с ростом n (как $n/2^{n-1}$) и при равных энергиях активации прямой переход происходит с большей вероятностью, чем любой концертный. Если для концертного перехода энергия активации каждой из связей $U' \gg \hbar\omega/2$, то из сопоставления формул (30) и (17) следует, что частота концертного перехода ν_k больше частоты прямого ν_1 , если снижение энергии активации $\Delta U = U_1 - U_k$ удовлетворяет условию

$$\frac{\Delta U}{\hbar\omega} > \frac{n-1}{4} \ln \frac{8\pi U_k}{\hbar\omega} - \frac{n+1}{4} \ln n \quad (36)$$

Если энергия активации каждой координаты концертного перехода значительно меньше энергии нулевых колебаний ($U' \ll \hbar\omega/2$), учитывая (33) получим условие эффективности концертного перехода

$$\frac{2\Delta U}{\hbar\omega} > \sqrt{\frac{8nU_k}{\pi\hbar\omega}} + (n-1) \ln 2 - \ln n - \frac{2U_k}{\hbar\omega} \quad (37)$$

Концертный переход, происходящий без энергии активации, т.е. при $U_k = 0$, эффективнее прямых переходов, активационный барьер которых выше, чем

$$U_1 > \frac{\hbar\omega}{2} [(n-1) \ln 2 - \ln n] \quad (38)$$

Сделаем численную оценку. Пусть энергия активации прямого перехода $U_1 \approx 30$ ккал/моль, а энергия активации концертного перехода $U_k \approx 10$ ккал/моль. Если в концертном переходе участвует 5 связей и $\omega \approx 10^{14} \text{ с}^{-1}$, то при $T \rightarrow 0$

$$\frac{\nu_k}{\nu_1} \approx 5 \left(\frac{5\hbar\omega}{8\pi U_k} \right)^2 e^{\frac{2}{\hbar\omega}(U_1 - U_k)} \approx 10^9 \quad (39)$$

По сравнению с прямым переходом, скорость концертной химической реакции выше на 9 порядков. Концертный механизм будет эффективнее прямого, согласно формулам (36),

(37), при заданном снижении энергии активации, до значений $n \approx 60$. Из условия (36) следует, что концертный переход с $n = 5$ и $U_k \approx 10$ ккал/моль эффективнее прямого перехода, если энергия активации прямого U_1 пре-

вышает значение U_k на величину, большую, чем $\Delta U \approx 4$ ккал/моль.

Полученные результаты дают возможность оценить степень реальности концертных химических реакций.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Slater N. Theory of Unimolecular Reactioner. – NY: Cornell University Press, 1959. 225 p.
2. Александров И.В. Зависимость скорости концертной химической реакции от числа степеней свободы, принимающих участие в переходе // Теор. и эксперимент. химия. 1976. Т. 12. № 3. С. 299–306.
3. Гольданский В.И., Трахтенберг Л.И., Флеров В.Н. Туннельные явления в химической физике. – М.: Наука, 1986. 294 с.
4. Татарский В.И. Вигнеровское представление квантовой механики // Успехи физич. наук. 1983. Т. 139. Вып. 4. С. 587–619.
5. Фейнман Р. Статистическая механика. – М.: Мир, 1975. 407 с.
6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. – М.: Наука, 1976. Ч. 1. 583 с.
7. Бартлетт М. Введение в теорию случайных процессов. – М.: ИЛ, 1965. 367 с.

RATE OF CONCERT CHEMICAL REACTION AT LOW TEMPERATURES

E.S. Bragina[@], E.S. Savin

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

[@]Corresponding author e-mail: sneb66@rambler.ru

In adiabatic approach the assessment of rate of direct and synchronous transitions of nuclear kernels between various provisions of balance is made at low temperatures. Conditions of efficiency of concert transitions in comparison with direct transitions are received.

Key words: chemical kinetics, low temperatures, quantum statistic, density matrix.